

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta
Ústav pro životní prostředí
Ústav pro hydrodynamiku AV ČR, v. v. i.

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí
Studijní obor: Ochrana životního prostředí



Kateřina Fialová

**ADSORPCE NÍZKOMOLEKULÁRNÍ SLOŽKY ORGANICKÝCH LÁTEK
PRODUKOVANÝCH FYTOPLANKTONEM NA AKTIVNÍM UHLÍ
PŘI ÚPRAVĚ VODY**

**ADSORPTION OF LOW MOLECULAR WEIGHT ALGAL ORGANIC MATTER
ONTO ACTIVATED CARBON DURING WATER TREATMENT**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Martin Pivokonský, Ph.D.

Praha, 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně s využitím uvedené literatury a informací, na něž odkazuji. Svoluji k jejímu zapůjčení s tím, že veškeré (i přejaté) informace budou řádně ocitovány. Rovněž prohlašuji, že předložená diplomová práce se shoduje s elektronickou verzí vloženou do SIS.

V Praze dne 1. 5. 2019

.....

podpis

Poděkování

Děkuji panu doc. RNDr. Martinu Pivokonskému, Ph.D. za ochotu, odborné a přátelské vedení a za podmínky, které mi byly pro vypracování této práce vytvořeny v Ústavu pro hydrodynamiku AV ČR, v.v.i.

Dále děkuji Mgr. Lence Čermákové za čas, trpělivost a cenné rady, které mi pomohly při psaní této práce.

V neposlední řadě děkuji své rodině, která mě podporovala během celého mého studia.

Obsah

Abstrakt	6
Seznam použitých zkratk.....	8
Seznam veličin	10
1 ÚVOD	12
2 REŠERŠNÍ ČÁST	15
2.1 Adsorpce	15
2.1.1 Typy adsorpce	16
2.1.2 Interakce při adsorpci	17
2.1.3 Kinetika adsorpce	18
2.1.4 Adsorpční rovnováha	19
2.1.5 Adsorpční izotermy	20
2.1.6 Termodynamika adsorpce	23
2.2 Aktivní uhlí.....	25
2.2.1 Typy aktivního uhlí	25
2.2.2 Výroba a aktivace aktivního uhlí	26
2.2.3 Struktura, chemismus povrchu a pórovitost aktivního uhlí.....	27
2.2.4 Povrchový náboj aktivního uhlí	29
2.3 Faktory ovlivňující adsorpci	30
2.4 Přírodní organické látky	33
2.4.1 Organické látky huminového charakteru	33
2.4.2 Nežádoucí účinky HA na úpravu vody a jejich adsorpce	35
2.4.3 Organické látky produkované fytoplanktonem	36
2.4.4 Nežádoucí účinky AOM na úpravu vody a jejich adsorpce	36
2.4.5 Vliv teploty na proces adsorpce NOM a AOM.....	38
3 MATERIÁLY A METODIKA.....	42
3.1 Charakterizace adsorbentu.....	42
3.1.1 Analýza povrchu aktivního uhlí a velikostní distribuce pórů	42

3.1.2	Stanovení povrchového náboje aktivního uhlí	42
3.2	Charakterizace adsorbátů.....	43
3.2.1	Aminokyseliny	44
3.2.2	Rozpuštěný organický uhlík.....	45
3.2.3	Adsorpční experimenty	46
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	47
4.1	Výsledky charakterizace adsorbentu	47
4.1.1	Výsledky analýzy povrchu aktivního uhlí a velikostní distribuce pórů	47
4.1.2	Výsledky stanovení povrchového náboje aktivního uhlí	48
4.2	Výsledky rovnovážných vsádkových experimentů	50
5	ZÁVĚR	67
6	PRAKTICKÉ VYUŽITÍ PRÁCE	69
7	LITERATURA	71

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá studiem adsorpce nízkomolekulární složky organických látek produkovaných fytoplanktonem - AOM (Algal Organic Matter) na aktivním uhlí – AC (Activated Carbon), při úpravě pitné vody. Pro experimentální účely byly nízkomolekulární AOM v práci zastoupeny vybranými aminokyselinami (AMK), které jsou konvenční úpravou vody pomocí koagulace obtížně odstranitelné. Jako adsorbent byl použit detailně charakterizovaný druh granulovaného aktivního uhlí (GAC) - Filtrasorb TL 830 (FTL830), který je určen přímo pro účely úpravy vody. Na GAC byly prováděny rovnovážné vsádkové adsorpční experimenty se třemi modelovými AMK, argininem (Arg), phenylalaninem (Phe) a kyselinou asparagovou (Asp). Prostřednictvím adsorpčních testů byla zkoumána účinnost odstranění AMK v závislosti na teplotě roztoku a hodnotě jeho pH. Výsledky adsorpčních experimentů prokázaly, že teplota má na účinnost adsorpce vliv. Ačkoli je adsorpce ve své podstatě popisována jako exotermní proces, adsorpce Arg a Phe z vodného roztoku na GAC probíhala účinněji při vyšší teplotě, tedy endotermně. V případě adsorpce argininu bylo zjištěno, že vliv teploty roztoku je menší, než vliv hodnoty pH. Nejvyšších účinností bylo dosaženo při nejvyšší zkoumané teplotě 25 °C a pH 9. Za těchto podmínek zde byly hlavním mechanismem přitažlivé elektrostatické síly mezi molekulami Arg, které jsou kladně nabitě, a záporně nabitým povrchem GAC. Vyšší teplota zde pravděpodobně podporovala difúzi molekul Arg a snížení viskozity vody, což vedlo k nárůstu účinnosti adsorpce. Opačných výsledků z hlediska hodnoty pH bylo dosaženo u adsorpce Phe. Zde bylo nejvyšších účinností dosaženo opět při teplotě 25 °C, ale při pH 5. Hlavním mechanismem adsorpce Phe jsou totiž nejen přitažlivé elektrostatické interakce, ale zároveň i hydrofobní efekt, který se pravděpodobně uplatňuje ve větší míře právě při vyšší teplotě roztoku. V případě Asp se vliv teploty a pH při testech příliš neprojevil. Důvodem je zřejmě výrazně hydrofilní povaha této kyseliny, díky které zůstává tato látka rozpuštěná ve vodném roztoku.

Klíčová slova

adsorpce, aminokyseliny, granulované aktivní uhlí, organické látky produkované fytoplanktonem, teplota, termodynamika, úprava vody

Abstract

This diploma thesis deals with the study of adsorption of low-molecular components of organic substances produced by phytoplankton - AOM (Algal Organic Matter) on AC (Activated Carbon) during drinking water treatment. For the experimental purpose in this thesis, there were used selected amino acids as low molecular substances of AOM that are difficult to remove by conventional water treatment process by coagulation. As adsorbent, there was used a detailed characterized of granulated activated carbon (GAC) - Filtrasorb TL 830 (FTL830) which is intended directly for the purpose of water treatment. There were realizing the equilibrium batch adsorption experiments with three different model amino acids - arginine (Arg), phenylalanine (Phe) and aspartic acid (Asp). There was investigated the efficiency of removing amino acid depending on the solution temperature and pH. Results of the adsorption experiments have shown that the temperature affects the adsorption efficiency. Adsorption is essentially described as an exothermic process but the adsorption of Arg and Phe from an aqueous solution to GAC occurs more efficiently at higher temperatures. It means that the adsorption is the endothermic process. In the case of Arg adsorption, the temperature was found to influence adsorption efficiency less than the pH. The highest efficiency was achieved at the highest investigated area of temperature 25°C and pH 9. Under these conditions, the molecules of Arg were positively charged and the surface of GAC was negatively charged, that means there were positive electrostatic interactions. Higher temperature supported the diffusion of molecules and reduced the viscosity. That led to an increase in adsorption efficiency. Different results were found in Phe adsorption. The highest adsorption efficiency was achieved at the same temperature 25°C but at pH 5. The main mechanism of adsorption of Phe is not electrostatic interactions but a hydrophobic effect that took place greater at the higher temperature of the solution. In the case of Asp adsorption, the influence of temperature and pH was found insignificant. The reason might be the hydrophilic nature of this amino acid by which the substances remains dissolved in the aqueous in solution.

Key words

Adsorption, Algal organic matter (AOM), Amino acid, Granular activated carbon (GAC), Temperature, Thermodynamic, Water treatment

Seznam použitých zkratk

AC (Activated Carbon) - aktivní uhlí

AMK – aminokyselina

AOM (Algal Organic Matter) – organické látky produkované fytoplanktonem

Arg – arginin

Asp – kyselina asparagová

BET – Brunauer–Emmett–Teller

COM (Cellular Organic Matter) – celulární organické látky

Da – Dalton (jednotka molární hmotnosti)

DBPs (Disinfection By-Products) – vedlejší produkty desinfekce vody

DOC (Dissolved Organic Carbon) – rozpuštěný organický uhlík

EOM (Extracellular Organic Matter) – extracelulární organické látky

FTL830 – Filtrasorb TL 830

F400 – Filtrasorb 400

GAC (Granular Activated Carbon) - granulované aktivní uhlí

HAAs (haloacetic acids) – halogenderiváty kyseliny octové

IC (Inorganic Carbon) – anorganický uhlík

IOM (Intracellular Organic Matter) – intracelulární organické látky

IS – iontová síla

N1240 – Norit 1240

NOM (Natural Organic Matter) – přírodní organické látky

PAC (Powdered Activated Carbon) - práškové aktivní uhlí

pH_{NBN} [-] – pH nulového bodu náboje

pH_{PZC} [-] – pH Point of Zero Charge

PIC – Picabiol 12x40

Phe – phenylalanin

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

SOM (Surface-bounded/retained Organic Matter) – organické látky vázané na povrchu buněk

TC (Total Carbon) – celkový uhlík

THMs (trihalomethanes) - trihalogenmethany

TOC (Total Organic Carbon) – celkový organický uhlík

Seznam veličin

- a_m [mg.g⁻¹] – maximální množství adsorbátu potřebné k pokrytí adsorbentu monovrstvou
- αE [mg (g.min)⁻¹] – počáteční rychlost adsorpce
- b [l.mg⁻¹] – parametr charakterizující energii adsorpce pro daný adsorbent, adsorbát a teplotu
- βE [g.mg⁻¹] – rozsah pokrytí povrchu (surface coverage) adsorbentu
- C_0 [mg.l⁻¹] – počáteční koncentrace adsorbátu v roztoku
- C_e [mg.l⁻¹] – rovnovážná koncentrace adsorbátu v roztoku
- ΔG_{ads} [J mol.l⁻¹] – energie adsorpce
- ΔG_{el} [J mol.l⁻¹] – adsorpční energie elektrostatických sil
- ΔG_{neel} [J mol.l⁻¹] – adsorpční energie neelektrostatických sil
- $[H^+]_i$ a $[H^+]_f$ [mol.l⁻¹] – počáteční (initial) a konečná (final) koncentrace H⁺
- k_1 [h⁻¹] – rychlostní konstanta pseudo 1. řádu
- k_2 [g (mg.h)⁻¹] – rychlostní konstanta pseudo 2. řádu
- K_f [(mg.g⁻¹)(l.mg⁻¹)^{1/n}] – konstanta charakterizující adsorpční kapacitu
- K_{pi} [mg.g⁻¹.min^{-1/2}] – rychlost vnitročásticové difúze
- m [kg] – hmotnost vzorku
- MH [kDa] – molekulová hmotnost
- n [-] – parametr závislý na typu adsorbentu, adsorbátu a teplotě
- N_t [mol.l⁻¹] – normalita titračního činidla
- $[OH^-]_i$ a $[H^+]_f$ [mol.l⁻¹] – počáteční (initial) a konečná (final) koncentrace H⁺
- pH [-] – záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů
- pI [-] – izoelektrický bod
- pK_a [-] – disociační konstanta kyseliny
- Q [μ mol.m⁻²] – povrchový náboj
- q_e [mg.g⁻¹] – povrchová koncentrace adsorbátu na [mg.g⁻¹]
- q_t [mg.g⁻¹] – povrchová koncentrace adsorbátu na v čase t
- R [kJ.(K.mol)⁻¹] – univerzální plynová konstanta
- R^2 [-] – koeficient determinace
- S_{BET} [m².g⁻¹] – specifický povrch stanovený metodou dle Brunauera, Emmetta a Tellera
- S_{mezo} [m².g⁻¹] – povrch mezopórů
- T [K] – absolutní teplota
- t [h] – čas
- V [l] – objem roztoku
- V_0 [l] – počáteční objem roztoku

$V_{\text{mikro}} [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ – objem mikropórů

$V_{\text{t}} [\text{l}]$ – objem přidaného titračního činidla

$V_{\text{total}} [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ – celkový objem pórů

1 ÚVOD

Voda je jednou ze základních proměnných, které ovlivňují život na Zemi. Její vlastnosti a složení jsou unikátní a zároveň velmi proměnlivé. Závisí nejen na klimatických podmínkách dané oblasti a ročním období, ale i na místním hospodaření v krajině.

Úprava pitné vody je technologické odvětví, které si klade za cíl odstranit nežádoucí příměsi z vody a následně ji hygienicky zabezpečit tak, aby byly splněny požadavky na její kvalitu z hlediska dalšího použití (WHO, 1958). Na rozdíl od podzemních zdrojů surové vody jsou povrchové vody více zatíženy antropogenními a klimatickými vlivy, což má za následek větší výkyvy v jejich kvalitě. Povrchové vody obsahují celou řadu přírodních organických látek (NOM - Natural Organic Matter), jejichž součástí jsou látky huminového charakteru (HA) a látky produkované fytoplanktonem (AOM - Algal Organic Matter) (Pivokonský a kol., 2010). Koncentrace AOM narůstá v povrchových vodách zejména v letním období při rozvoji vodního květu, který je každoročně hojnější vlivem zvyšující se eutrofizace, a dále při jeho odumírání, kdy se do vody uvolňují sekundární metabolity, např. větší množství sinicových toxinů. Látky produkované fytoplanktonem zhoršují nejen organoleptické vlastnosti vody (Froese a kol., 1999; Freuze a kol., 2005; Zhang a kol., 2011; Li a kol., 2012), ale celkově narušují proces úpravy pitné vody (Park a kol., 2006; Pivokonský a kol., 2006, 2014; Pivokonská, 2007). Konvenční úprava vody, která je založena na procesu koagulace, je pro odstranění zejména nízkomolekulární složky AOM neúčinná (Pivokonský a kol., 2009, 2012; Šafaříková a kol., 2013). Je dokázáno, že zbytkové koncentrace těchto látek vedou při hygienickém zabezpečení ke vzniku karcinogenních sloučenin, tzv. DBPs (Disinfection By-Products), a to zejména trihalogenmethanů (THMs) a derivátů kyseliny octové (HAAs) (Hoehn a kol., 1980; Plummer a Edzwald, 2001; Li a kol., 2012). Z tohoto důvodu je nutné zařadit další, doplňující stupeň úpravy, např. membránové procesy či adsorpci na aktivním uhlí (AC).

Adsorpce je proces, který se využívá pro odstranění znečišťující látky (adsorbátu) z vody za pomoci jiné, pevné látky (adsorbentu), např. AC (Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005). Pro efektivní využití adsorpce je důležité popsat mechanismy a faktory, které ji ovlivňují.

Ve vodárenské praxi se jako adsorbent běžně využívá prášková i granulovaná forma AC (Newcombe a Drikas, 1997; Pelekani a Snoyink, 1999, Newcombe, 2006). Aktivní uhlí má specifické strukturní a chemické vlastnosti, díky nimž je schopno z vody odstranit řadu organických kontaminantů nejen antropogenního původu (Gupta a kol., 2011; Derylo-Marczewska a kol., 2018), ale i přírodního původu (Zhu a kol., 2016).

K těmto přírodním kontaminantům patří i AOM, které jsou poprvé zmiňovány v odborné literatuře již v polovině 20. století (Lewin, 1956; Wang a kol., 1973; Hoyer a kol., 1985), a to

dokonce i v souvislosti s produkcí THM (Oliver a Shindler, 1980). V posledních letech jsou tyto látky studovány stále častěji (Nguyen a kol., 2005; Pivokonský a kol., 2006, 2014; Hendersen a kol., 2008b, Leloup a kol., 2013), protože jejich koncentrace ve vodném prostředí neustále roste. Většina studií o adsorpci přírodních organických látek na AC se však v souvislosti s úpravou vody věnuje látkám huminového charakteru (Tan a kol., 2004; Kim a Yu, 2005). Ty se ale vlastnostmi od AOM zásadně liší (Newcombe a Drikas, 1997; Pelekani a Snoyeink, 1999). Pozornost přímo AOM a jejich obtížně odstranitelné nízkomolekulární složce byla doposud věnována jen v malém množství vodárenských studií (Hnatuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014; Čermáková a kol., 2017). V důsledku stále se zvyšující eutrofizace vod a s tím související produkce AOM se ale odstraňování těchto látek stává aktuálním tématem po celém světě.

Dominantní složkou AOM jsou především proteiny a polysacharidy (Hoyer, 1985; Leenheer a Croue, 2003; Pivokonský a kol., 2006, 2011; Takaara a kol., 2007). Proteiny, jako vysokomolekulární přírodní látky, jsou složeny z jednotlivých aminokyselin (AMK). Z hlediska obsahu mají mezi AOM aminokyselinami významné zastoupení arginin, phenylalanin a kyselina asparagová (Čermáková a kol., 2017). Jde o látky, které jsou velmi obtížně odstranitelné konvenční úpravou, mohou v distribuční síti působit značné potíže, a je proto potřeba jejich množství regulovat i jinými metodami. Jednou z nich je adsorpce na aktivním uhlí, již je věnována tato práce.

Cíle diplomové práce:

Hlavní cíl:

Popsat vliv teploty roztoku na účinnost adsorpce AOM aminokyselin na aktivním uhlí při úpravě vody.

Dílčí cíle:

Objasnit mechanismy adsorpce aminokyselin na aktivním uhlí při různé teplotě roztoku a hodnotě pH.

Navrhnout parametry adsorpce AOM aminokyselin při úpravě vody.

Předpoklady:

Adsorpce silně bazické aminokyseliny argininu bude závislá na hodnotě pH a její účinnost se bude zvyšovat s rostoucí teplotou.

Adsorpce hydrofobní aminokyseliny phenylalaninu nebude na hodnotě pH závislá, avšak účinnost adsorpce poroste s rostoucí teplotou.

Účinnost adsorpce hydrofilní aminokyseliny kyseliny asparagové bude velmi nízká a bude nezávislá na hodnotě pH. S rostoucí teplotou se tato účinnost bude zvyšovat.

2 REŠERŠNÍ ČÁST

Diplomová práce se zabývá adsorpcí aminokyselin obsažených v nízkomolekulární složce AOM na aktivním uhlí při procesu úpravy pitné vody. V kapitole 2.1 je detailně popsána adsorpce jako proces, který se využívá ve vodárenství, dále kinetika adsorpce a její termodynamika. Kapitola 2.2 pojednává o základních typech AC, jeho výrobě, aktivaci a základních vlastnostech jako jsou pórovitost a chemismus. Kapitola 2.3 se věnuje podrobnějšímu popisu jednotlivých faktorů ovlivňujících adsorpční účinnost. Přírodní organické látky, huminové látky a látky produkované fytoplanktonem jsou popisovány v kapitole 2.4, jejíž součástí je i přehled výsledků vybraných studií zabývajících se adsorpcí AOM i dalších přírodních organických látek.

2.1 Adsorpce

Adsorpce je proces, při kterém dochází ke snižování koncentrace dané látky (adsorbátu) v roztoku a zároveň ke zvyšování její koncentrace na povrchu jiné pevné látky (adsorbentu) (Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005). Tento proces probíhá spontánně, jestliže volná energie adsorpce ΔG_{ads} je negativní (Moreno-Castilla, 2004; Bansal a Goyal, 2005). Energie adsorpce je dána charakterem interakcí mezi povrchem adsorbátu a adsorbentu. Tyto interakce rozlišujeme na dvě základní skupiny: neelektrostatické, které působí mezi molekulami adsorbátu a bazálními vrstvami adsorbentu a elektrostatické, které působí mezi ionty adsorbátu a nabitým povrchem adsorbentu (Moreno-Castilla, 2004; Knappe, 2006). V systému se zpravidla uplatňují oba typy interakcí současně, proto výslednou adsorpční energii lze vyjádřit pomocí vztahu (1).

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{neel}} + \Delta G_{\text{el}} \quad (1)$$

Adsorpční energie neelektrostatických sil ΔG_{neel} je vzhledem ke svému přitažlivému charakteru vždy záporná, výsledná adsorpční energie ΔG_{ads} je proto dána velikostí přitažlivých/odpudivých elektrostatických sil ΔG_{el} , přičemž adsorpce probíhá pouze v případě, kdy $\Delta G_{\text{neel}} + \Delta G_{\text{el}} < 0$ (Newcombe a Drikas, 1997).

Adsorpce je široce využívána při odstraňování nežádoucích organických látek přírodního i antropogenního původu při procesu úpravy pitné vody (Delgado a kol., 2012) nebo při čištění odpadních vod (Gupta a kol., 2011). Mezi nežádoucí kontaminanty patří např. pesticidy (Hnaťuková a kol., 2011; Derylo-Marczewska a kol., 2018), těžké kovy (Kara a kol., 2002), farmaka (Ahmed a kol., 2015; Hiew a kol., 2018;), endokrynní disruptory (Delgado a kol., 2012), barviva (Djilani a kol., 2015), halogenderiváty methanu (Qian a kol., 2018), NOM (Lee

a kol., 2018), AOM (Čermáková a kol., 2017), COM peptidy (Cellular Organic Matter - celulórní organické látky) (Kopecká a kol., 2014) nebo odoranty (Li a kol., 2015).

2.1.1 Typy adsorpce

Při adsorpci látek na povrch aktivního uhlí se uplatňují různé mechanismy. Mezi dva základní se řadí tzv. fyzikální adsorpce (fyzisorpce) a chemická adsorpce (chemisorpce) (Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005). Někdy je jako samostatný typ adsorpce uváděna ještě tzv. iontová adsorpce (LeVan a kol., 1997; Bjelopavlic a kol., 1999).

Podstatou fyzikální adsorpce je poutání adsorbátu k povrchu AC prostřednictvím slabých mezimolekulových van der Waalsových sil, které působí mezi všemi částicemi. Protože tato reakce není vázána na konkrétní místa na povrchu adsorbentu, nazývá se nespecifická. Díky nespecifitě a van der Waalsovým silám se na povrchu AC může vytvořit na první vrstvě adsorbované látky i několik dalších vrstev, jedná se o tzv. adsorpci vícevrstevnou nebo multimolekulární, čímž se dosahuje mnohem větší adsorpční účinnosti (Dabrowski, 2001). Fyzikální adsorpce je velmi rychlý proces, nastává prakticky okamžitě, především za nízkých teplot a za teplot blízkých se kritické teplotě sorbované látky. S rostoucí teplotou rychlost fyzikální sorpce klesá a může docházet ke zpětnému uvolňování adsorbované látky (desorpci) zpět do roztoku. Jedná se tedy o vratný děj (Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005).

Při chemické adsorpci se adsorbát naopak poutá k povrchu aktivního uhlí pomocí chemické vazby, která vzniká sdílením elektronů mezi sorbovanou látkou a aktivním uhlím. Tato reakce je na rozdíl od fyzikální adsorpce specifická. K vytvoření chemické vazby je nutná dostatečná aktivační energie, které je dosahováno pouze na tzv. aktivačních (aktivních) centrech na povrchu AC. Na tato místa lze adsorbovat pouze jedinou (monomolekulární) vrstvu adsorbátu. Adsorpční kapacita je tedy ve srovnání s fyzikálním typem adsorpce výrazně menší. Chemická adsorpce je díky nutnosti aktivační energie a vzniku pevné chemické vazby relativně pomalý proces a v mnoha případech i proces nevratný (Tuček a kol., 1988; Dabrowski, 2001).

Podstatou iontové adsorpce jsou elektrostatické coulombovské síly (Bjelopavlic a kol., 1999). Disociací látek v roztoku vznikají ionty, které se mohou adsorbovat na povrch adsorbentu, kterému tímto mohou udělit elektrický náboj (tzv. prostá iontová adsorpce). Může dojít také k nábojové kompenzaci iontu navázaného na adsorbent uvolněním iontu z povrchu adsorbentu do roztoku. Tomuto procesu se říká výměnná iontová adsorpce (Tuček a kol., 1988; Dabrowski, 2001).

Nutno dodat, že při procesu adsorpce na aktivní uhlí se zpravidla neuplatňuje pouze jediný mechanismus interakcí, ale jedná se o jejich spolupůsobení, popřípadě dochází v průběhu adsorpce k přecházení z jednoho typu mechanismu na jiný (Quinlivan a kol., 2005).

2.1.2 Interakce při adsorpci

Na úrovni atomů lze všechny interakce považovat za elektrostatické, nicméně toto označení bývá v praxi používáno pouze pro označení coulombovských interakcí, pro ostatní se používá označení neelektrostatické (specifické) (Moreno-Castilla, 2004).

Elektrostatické interakce se při adsorpci uplatňují za předpokladu, že adsorbát je elektrolyt, který se v závislosti na experimentálních podmínkách prostředí vyskytuje v disociované, popřípadě protonizované formě. Tyto interakce se v závislosti na náboji adsorbentu, pH a iontové síle roztoku mohou projevit buď jako přitažlivé, nebo jako odpudivé (Bjelopavlic a kol., 1999; Moreno-Castila, 2004; Newcombe, 2006; Kopecká a kol., 2014; Čermáková a kol., 2017).

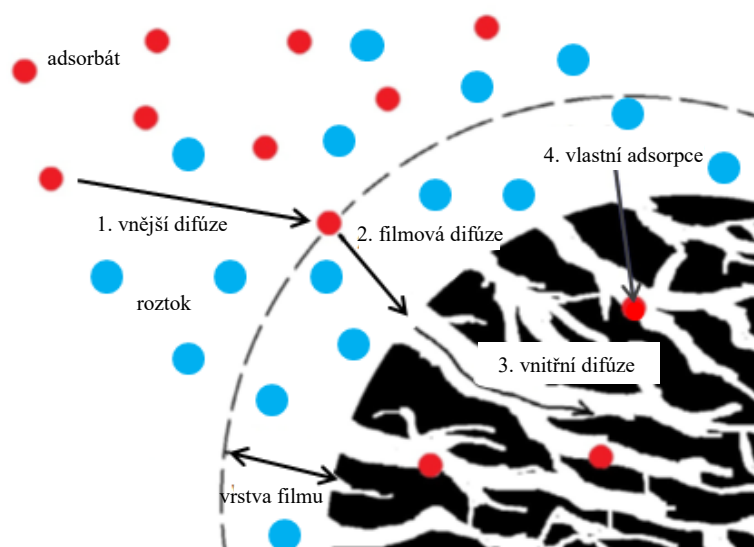
Interakce mezi povrchem adsorbentu a sorbovanou látkou jsou důležité pro určení účinnosti adsorpce. Jsou-li náboje obou účastníků adsorpce opačné, účinnost adsorpce bude vzrůstat. V případě, že adsorbent a adsorbát nesou shodný náboj, povede to naopak k poklesu adsorpce díky jejich odpuzování (Bjelopavlic a kol., 1999; Kopecká a kol., 2014; Čermáková a kol., 2017). Náboj adsorbentu a adsorbátu závisí na hodnotě pH roztoku, která řídí disociaci, respektive protonizaci funkčních skupin přítomných na povrchu obou účastníků adsorpce. K odpudivým elektrostatickým interakcím může docházet mezi molekulami adsorbátu, které se nasorbovaly na povrch adsorbentu, a mezi těmi, které jsou volně v roztoku. Zda bude docházet k odpuzování mezi nasorbovanými molekulami a povrchem adsorbentu, závisí na jejich povrchové koncentraci. Při nízké koncentraci se projeví především přitažlivé síly, když ale povrchová koncentrace vzroste, náboj adsorbovaných molekul převyší náboj adsorbentu, a tak bude na povrchu adsorbentu docházet k odpudivým interakcím mezi molekulami adsorbátu (Bjelopavlic a kol., 1999).

Neelektrostatické interakce jsou oproti elektrostatickým vždy přitažlivé a jejich síla je dána velikostí, polaritou a planaritou molekul adsorbátu. Charakter jejich vazby je nekovalentní a samy o sobě jsou relativně slabé. Nicméně při jejich vzájemném působení se energie jejich vazeb sčítají a hodnoty dílčích disociačních konstant dokonce násobí. Mezi neelektrostatické interakce patří van der Waalsovy interakce, π - π interakce mezi aromatickými částmi molekul adsorbátu a povrchem adsorbentu, hydrofobní interakce mezi adsorbátem a povrchem adsorbentu i vodíkové můstky mezi funkčními skupinami adsorbátu a na povrchu adsorbentu (Bjelopavlic a kol., 1999).

2.1.3 Kinetika adsorpce

Kinetika adsorpce je závislost rychlosti adsorbování dané látky na povrch adsorbentu na čase. Rychlost adsorpce je dána dílčími rychlostmi několika po sobě jdoucích dějů (Snoyenik a Summers, 1999; Dabrowski, 2001). Aby mohlo dojít k samotné adsorpci látky na adsorbent, musí nejprve proběhnout:

- 1) **tzv. vnější difúze** - tj. transport rozpuštěné látky k povrchu adsorbentu,
- 2) **tzv. filmová difúze** - tj. transport molekul adsorbátu difúzí skrz tenkou vrstvu filmu na povrchu adsorbentu, který probíhá po koncentračním gradientu,
- 3) **tzv. vnitřní difúze** - tj. transport molekul adsorbátu do vnitřní pórovité struktury adsorbentu,
- 4) **tzv. vlastní adsorpce** - tj. navázání molekul adsorbátu na aktivní místo ve vnitřní struktuře adsorbentu.



Obr. 1 Schematické znázornění kinetiky adsorpce (upraveno podle Tan a Hameed, 2017)

Výsledná kinetika adsorpce závisí na nejpomalejším dílčím kroku, kterým je v případě fyzikální adsorpce zpravidla filmová nebo vnitřní difúze. Vlastní adsorpce je zde velmi rychlá a kinetiku adsorpce tedy neovlivňuje. Naopak je tomu při chemické adsorpci, kdy je nejpomalejším krokem vlastní adsorpce (Faust a Aly, 1998).

Kinetika adsorpce je ovlivněna mnoha faktory. Velkou roli hrají zejména charakter povrchu AC, velikostní distribuce pórů a velikost molekul sorbované látky, které mimo jiné určují i dobu potřebnou k transportu do vnitřní struktury adsorbentu. Se vzrůstající velikostí molekul roste i doba potřebná k ustálení adsorpční rovnováhy (Snoyenik a Summers, 1999) (viz. kapitola 2.1.4 Adsorpční rovnováha). Dalšími neméně důležitými faktory, které ovlivňují

adsorpci, jsou fyzikální parametry adsorpčního procesu, např. rychlost průtoku vody přes AC, doba a intenzita míchání aj. (Walker a Weatherley, 1997; Santhy a Selvapathy, 2006; Zahoor, 2011; Harrache a kol., 2019).

Kinetiku adsorpce lze popsat pomocí modelů - nejčastěji pomocí tzv. pseudo-prvního (2) a pseudo-druhého (3) řádu, které předpokládají, že koncentrace alespoň jednoho z reaktantů se nemění (Zhang a kol, 2011).

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_1 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

kde q_t [mg.g⁻¹] je koncentrace adsorbátu na povrchu adsorbentu v čase t ; q_e [mg.g⁻¹] je rovnovážná koncentrace adsorbátu na povrchu adsorbentu; k_1 [h⁻¹], k_2 [g.(mg.h)⁻¹] jsou rychlostní konstanty a t [h] je specifický čas adsorpce.

Pro popis kinetiky adsorpce existují i další modely, např. Elovichův model (4), Weberův-Morrisův model vnitročástečové difúze (5) (Qiu a kol., 2009), nebo v poslední době často používaný tzv. Liquid film diffusion model (6) (Qiu a kol., 2009; Yao a Chen, 2017).

$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(\alpha_E \beta_E) + \frac{1}{\beta_E} \ln(t) \quad (4)$$

kde q_t [mg.g⁻¹] je množství adsorbátu adsorbované v různých časových intervalech, t [min] je čas, α_E [mg.(g.min)⁻¹] je počáteční rychlost adsorpce a β_E [g.mg⁻¹] je rozsah pokrytí povrchu adsorbentu.

$$q_t = K_{pi} t^{0,5} \quad (5)$$

kde K_{pi} je rychlost vnitročástečové difúze [mg.g⁻¹.min^{-1/2}] a t [h] je specifický čas adsorpce.

$$V_p = \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right) k_f A_s (C - C_i) \quad (6)$$

kde V_p je objem částic, \bar{q} představuje průměrnou koncentraci dané látky, A_s je plocha povrchu částic, k_f je koeficient filmového přenosu hmoty a C a C_i označuje koncentraci rozpuštěné látky na rozhraní a v objemu kapaliny daleko od povrchu.

2.1.4 Adsorpční rovnováha

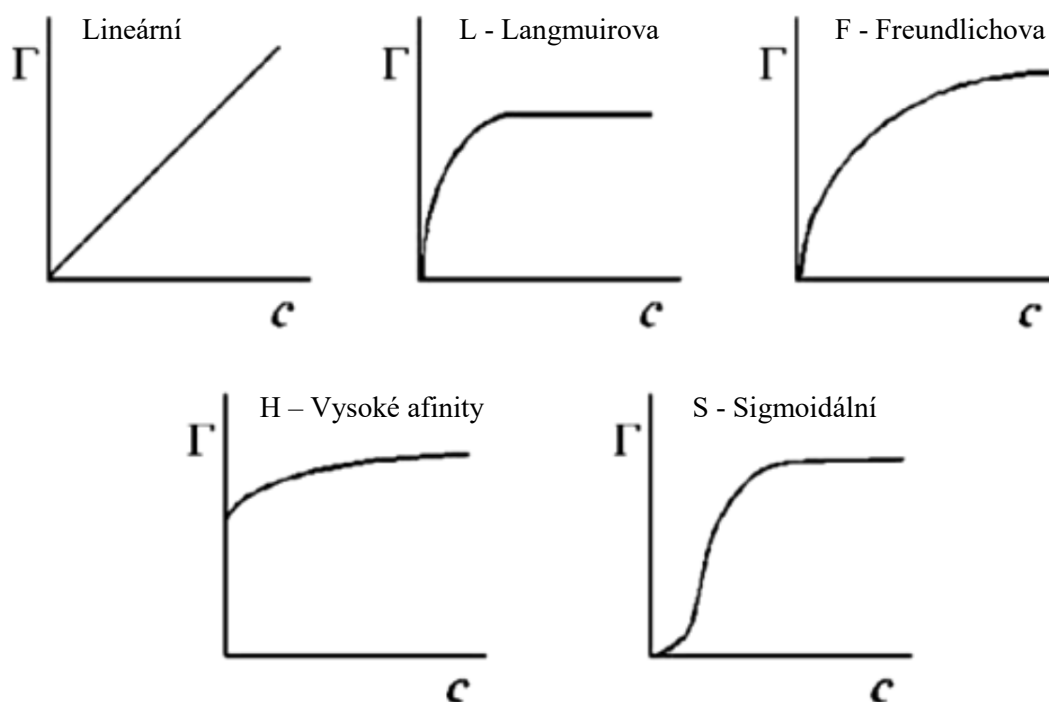
Adsorpce probíhá do doby, než se koncentrace látky v roztoku vyrovná s koncentrací již adsorbované látky, nastává tzv. adsorpční rovnováha. Adsorpční rovnováha popisuje maximální množství adsorbátu, které je schopné se adsorbovat na daný adsorbent, a může tak být

odstraněno z roztoku (Dabrowski, 2001). Graficky lze adsorpční rovnováhu znázornit pomocí adsorpčních izoterem.

2.1.5 Adsorpční izotermy

Adsorpční izotermy popisují závislost adsorbovaného množství dané látky na její rovnovážné koncentraci v roztoku při konstantní teplotě. Lze z nich odvodit adsorpční kapacitu adsorbentu pro danou látku a jsou tedy vhodným ukazatelem použitelnosti konkrétního typu AC pro danou látku a obecně pro základní popis procesu adsorpce (Snoeyink a Summers, 1999; Dabrowski, 2001; Bansal a Goyal, 2005).

Základní izotermy používané i při popisu úpravárenské adsorpce jsou Langmuirova a Freundlichova izoterma (Moreno-Castilla, 2004). Existuje však celá řada dalších adsorpčních izoterm používaných pro popis adsorpce, např. lineární, sigmoidální, izoterma vysoké afinity, Redlich-Petersonova (Redlich a Peterson, 1959), Temkinova (Temkin a Pyzhev, 1940), Dubinin-Radushkevichova (Dubinin a kol., 1947), BET izoterma (Brunauer, Emmet, Teller) (Brunauer a kol., 1938) a další.



Obr. 2 Základní typy adsorpčních izoterem

(c je rovnovážná koncentrace adsorbátu v roztoku [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$], Γ je povrchová koncentrace, tj. množství látky adsorbované na adsorbent [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]) (upraveno podle: Moreno-Castilla, 2004).

Langmuirova adsorpční izoterma popisuje adsorpci plynů na tuhých látkách. Za určitých podmínek ji lze aplikovat i pro adsorpci z roztoků (Faust a Aly, 1998). Předpoklady pro aplikaci Langmuirovy adsorpční izotermy jsou:

- 1) molekuly jsou adsorbovány jen na definovaných místech, tzv. adsorpčních (aktivních) centrech,
- 2) všechna adsorpční místa jsou ekvivalentní a mají stejnou energii, jedná se o homogenní charakter adsorbentu, pravděpodobnost adsorpce je tedy stejná na všech místech povrchu adsorbentu,
- 3) každé adsorpční centrum může poutat pouze jednu částici, jedná se o tzv. monovrstevnou adsorpci
- 4) adsorbované částice se neovlivňují a nemohou po povrchu adsorbentu migrovat.

Langmuirovu adsorpční izotermu vyjadřuje vztah (7) (Langmuir, 1917).

$$q_e = \frac{a_m b C_e}{a + b C_e} \quad (7)$$

kde q_e [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu, C_e [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] je rovnovážná koncentrace látky v roztoku, a_m [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] je parametr, který odráží adsorpční kapacitu, b [$\text{l} \cdot \text{g}^{-1}$] je konstanta, která udává afinitu povrchu a heterogenitu distribuce energetických míst na povrchu.

Freundlichova adsorpční izoterma je matematickým vyjádřením adsorpce ve vodných systémech. Její předpoklady se výrazně liší od Langmuirovy adsorpční izotermy a jsou následující:

- 1) povrch adsorbentu má heterogenní charakter,
- 2) rozložení adsorpčních míst a jejich energií je exponenciální,
- 3) adsorbované molekuly se navzájem ovlivňují.

Freundlichovu adsorpční izotermu vyjadřuje vztah (8) (Freundlich, 1906).

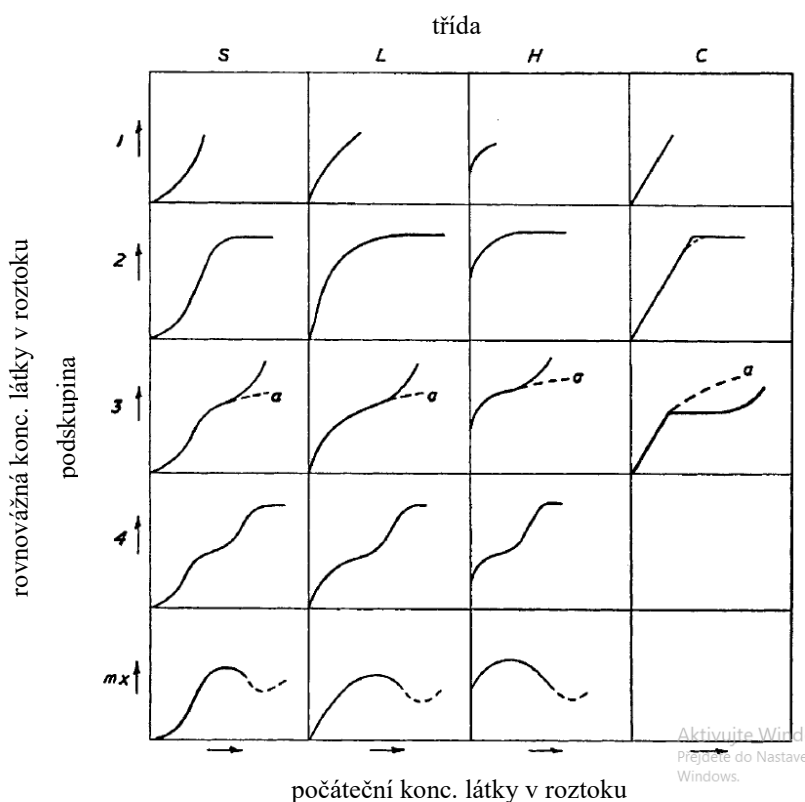
$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Po zlogaritmování vztahu představujícího Freundlichovu izotermu lze získat izotermu v lineárním stavu (9).

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (9)$$

kde q_e [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu, C_e [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] je rovnovážná koncentrace látky v roztoku, K_f [$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{l} \cdot \text{mg}^{-1})^{\frac{1}{n}}$] je parametr, který odráží adsorpční kapacitu, n [-] je konstanta, která udává afinitu povrchu a heterogenitu distribuce energetických míst na povrchu.

Giles a kol. (1960) uvádí detailnější dělení izoterem podle počátečního sklonu (směrnice) do 4 základních skupin na typ S, L (Langmuir), H (High affinity) a C (Constant). Každá skupina může být dále rozdělena do 4 podskupin na základě pokračujícího horního tvaru křivky.



Obr. 3 Základní typy adsorpčních izoterem

(upraveno podle: Giles a kol., 1960).

Počáteční sklon křivky závisí na rychlosti změny dostupnosti místa s nárůstem koncentrace adsorbované látky. V případě, že je koncentrace adsorbátu vysoká, pravděpodobnost, že molekula najde vhodné místo k adsorpci, je poměrně malá. To platí pro křivky typu L a pro pozdější průběh křivek typu S a H. V počáteční fázi křivek S je tomu naopak. Čím více adsorbátu je v roztoku rozpuštěno, tím větší množství je i adsorbováno. Dochází k tomu, že sousední molekuly adsorbátu jsou spojeny, a tím se pomáhají udržet na povrchu adsorbentu. Tomuto jevu se říká tzv. kooperativní adsorpce. V případě křivek typu C zůstává dostupnost míst vhodných k adsorpci stále konstantní při všech koncentracích do doby, než dojde k nasycení (Giles a kol., 1960).

2.1.6 Termodynamika adsorpce

Termodynamika je odvětví fyziky, které se zabývá vzájemnými vztahy a transformacemi mezi energií mechanickou, chemickou a tepelnou (Fermi, 2012; Van Ness, 2012). Je založena na dvou termodynamických zákonech, které jsou dány termodynamickými parametry. Jsou to změna Gibbsovy volné energie (ΔG°) [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], enthalpie (ΔH°) [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] a entropie (ΔS°) [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$] (Li a kol., 2015; Chang a kol., 2016).

Gibbsova volná energie je ukazatelem spontánnosti dané reakce. Proces adsorpce probíhá pouze v případě, kdy je hodnota $\Delta G^\circ < 0$ (Bilgili, 2006). Čím negativnější hodnoty ΔG° je dosaženo, tím proces adsorpce probíhá energeticky výhodněji (Smith a Ness, 1987; Saha a Chowdhury, 2011). Z Gibbsovy volné energie lze určit, zda se jedná o adsorpci fyzikální či chemickou. Obecně platí, že hodnoty ΔG° v rozmezí od 0 do -40 kJ mol^{-1} jsou typické pro fyzikální adsorpci (Belhamdi a kol., 2016) a v rozmezí od -80 do -400 kJ mol^{-1} pro chemickou adsorpci (Wang a kol., 2006; Bayramoglu, 2009). Gibbsova volná energie ΔG° je definována vztahem (10).

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_c \quad (10)$$

kde R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T je termodynamická teplota [K] a K_c je adsorpční distribuční koeficient.

Adsorpční distribuční koeficient K_c se vypočítá ze vztahu (11).

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (11)$$

kde q_e je koncentrace pevné fáze [mmol kg^{-1}] a C_e je koncentrace roztoku [mg l^{-1}].

Koncentraci roztoku C_e získáme z rovnice (12).

$$C_e = C_s \exp\left(\frac{E^*}{RT}\right) \quad (12)$$

kde C_s je rozpustnost adsorbátu [mg l^{-1}], E^* je rozdíl adsorpční energie mezi C_e a C_s , R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a T je termodynamická teplota [K].

Enthalpie je parametr, který určuje, zda je chemická reakce endotermní (pohlcuje teplo), nebo exotermní (uvolňuje teplo) vůči okolnímu prostředí. V případě, že hodnota ΔH° je negativní, je reakce exotermní (Li a kol., 2015) a platí, že s nárůstem teploty se účinnost adsorpce bude snižovat. Naopak, jestliže je hodnota ΔH° kladná, reakce je endotermní a s nárůstem teploty se účinnost bude zvyšovat (Aksu, 2002). I z hodnot enthalpie lze odvodit, zda se jedná o fyzikální nebo chemickou adsorpci. Obecně platí, že ΔH° v rozmezí od 0 do -42

kJ mol^{-1} je typická pro fyzikální adsorpci a v rozmezí od -42 do -125 kJ mol^{-1} pak pro chemickou adsorpci (Wang a kol., 2007; Bayramoglu, 2009).

Entropie udává informaci, zda je proces adsorpce disociativní (rozkladný) nebo asociativní (slučovací). Negativní hodnoty ΔS° indikují asociativní mechanismus procesu adsorpce, při kterém dochází k navázání adsorbované látky na povrch adsorbentu (Liu a kol., 2013b). Naopak pozitivní hodnota ΔS° naznačuje, že v procesu adsorpce převládá disociativní mechanismus, dochází k desorpci. Tento adsorpční jev není preferován při vysokých teplotách (Saha a Chowdhury, 2011).

Enthalpie ΔH° a entropie ΔS° jsou definovány vztahem (13), (14), (15):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (13)$$

$$R T \ln K_c = T \Delta S^\circ - \Delta H^\circ \quad (14)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta H^\circ}{R T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (15)$$

Teplota roztoku (surové vody) je při procesu úpravy pitné vody velmi proměnlivým parametrem. Teplota vody kolísá v závislosti na ročním období ($4 - 20^\circ\text{C}$) a to výrazně ovlivňuje celý proces úpravy vody od koagulace až po hygienické zabezpečení (Dolejš, 1983, 1984; Marois-Fiset a kol., 2013), tedy i adsorpci. Přesto jsou studie zaměřené na zjišťování závislosti účinnosti adsorpce přírodních organických látek na teplotě roztoku při úpravě vody zatím ojedinělé.

Výsledkům vybraných studií zabývajících se vlivem teploty na proces adsorpce NOM a AOM je věnována kapitola 2.4.4 Vliv teploty na proces adsorpce NOM a AOM.

2.2 Aktivní uhlí

Při adsorpci se používají jako adsorbenty nejrůznější materiály, např. zeolity, silikagely, hydratované oxidy hliníku. Nejpoužívanějším adsorbentem v procesu úpravy pitné vody je však aktivní uhlí.

2.2.1 Typy aktivního uhlí

Aktivní uhlí (AC - Activated carbon) je amorfnní uhlíkatý organický adsorbent s velmi vyvinutou pórovitou vnitřní strukturou a specifickým povrchem (Newcombe, 2006). Jednotlivé typy aktivního uhlí se liší svými vlastnostmi a charakteristikami v závislosti na použité výrobní surovině a na následném způsobu aktivace adsorbentu, respektive složení aktivační atmosféry, době a teplotě aktivačního procesu aj. (Bjelopavlic a kol., 1999). Aktivní uhlí je nepolární adsorbent, adsorbuje na sebe tedy především organické látky nepolární a neelektrolyty. Za určitých podmínek však bylo prokázáno, že při styku s vodou může nabývat polárního charakteru a adsorbovat látky polární, především kovy (Pitter, 1999).

Podle účelu použití se aktivní uhlí vyrábí v několika podobách. Podle struktury lze rozlišit AC na práškové, granulované (zrněné), extrudované (válečkovité) nebo tkaninové (Kopecký, 2003). Pro vodárenské účely se v praxi využívá prášková a granulovaná forma (Newcombe a Drikas, 1997; Pelekani a Snoyink, 1999, Newcombe, 2006). Tyto formy jsou běžně používány i pro čištění průmyslových odpadních vod (Kazmi, 2005). Pro čištění plyných fází jako je vzduch, nebo plyny v chemickém průmyslu, se využívá především extrudovaná či tkaninová forma AC (Kopecký, 2003).

Práškové aktivní uhlí (PAC - Powdered Activated Carbon) je tvořeno jemnými částicemi o průměru 10 - 100 μm . Používá se zpravidla při náhlém zhoršení kvality upravované vody způsobené zvýšenou koncentrací znečišťujících látek, jako jsou NOM, AOM, sinicové toxiny, pesticidy a dalšími látkami ovlivňujícím chuť, zápach nebo barvu upravované vody (Newcombe, 2006). Výhodou PAC je rychlá a snadná aplikace bez nutnosti změny technologického postupu. Aplikuje se do upravované vody před procesem koagulace, společně s koagulačními činidly nebo během usazovacího procesu. Nevýhodou je nutnost následného odstranění z důvodu nežádoucího zabarvení upravované vody např. usazením a následnou filtrací. Další nevýhodou je nemožnost jeho regenerace, protože se odvádí společně s tzv. prací vodou nebo usazeným kalem (Newcombe, 2006).

Granulované aktivní uhlí (GAC - Granular Activated Carbon) je tvořeno většími částicemi než je PAC, zpravidla se jedná o částice s průměrem 0,4 - 2,5 mm. Na rozdíl od PAC

se GAC do vody neaplikuje, ale bývá součástí technologické linky úpravy pitné vody jako lože (filtr), přes které voda kontinuálně protéká. Výhodou GAC je jeho možná regenerace. Adsorpční kapacita GAC je dána adsorpční schopností, která přímo závisí na množství a typu adsorbovaných (odstraňovaných) látek (Newcombe, 2006).

2.2.2 Výroba a aktivace aktivního uhlí

Aktivní uhlí se vyrábí z celé řady přírodních i syntetických materiálů. Základní podmínkou pro výrobu vhodného adsorbentu je vysoký obsah uhlíku ve výrobním materiálu s co nejnižší koncentrací anorganických příměsí (Kopecký, 2003; Knappe, 2006). Nejhojněji využívanými materiály pro výrobu AC k vodárenským účelům jsou např. černé, hnědé a dřevěné uhlí, rašelina, dřevo, kokosové skořápky, kosti atd. V závislosti na použitém výrobním materiálu se AC liší strukturou a poměrem jednotlivých typů pórů, což vede k odlišným adsorpčním schopnostem (Knappe, 2006; Newcombe, 2006). Aktivní uhlí vyrobené z kokosových skořápek má zpravidla největší podíl mikropórů, naopak největší podíl makropórů se vyskytuje u AC vyrobeného ze dřeva (Kopecký, 2003; Newcombe, 2006).

Výroba AC se skládá ze dvou základních procesů - procesu karbonizace a procesu aktivace. Karbonizace je první stupeň výrobního procesu AC a probíhá spalováním výchozího materiálu za nepřístupu vzduchu při teplotě do 800 °C. Tato část procesu se v literatuře občas označuje jako pyrolýza (Knappe, 2006; Newcombe, 2006). Při tepelném rozkladu dochází k odstranění těkavých příměsí a neuhlíkatých prvků (Bansal a Goyal, 2005). Uvolňovaný uhlík se seskupuje do tzv. krystalinitů, což jsou základní stavební jednotky AC, a volný prostor mezi nimi se vyplňuje zbytky nežádoucích dehtových látek (Knappe, 2006; Newcombe, 2006).

Druhý stupeň výrobního procesu AC následující po karbonizaci je aktivace. Probíhá zpravidla za vysokých teplot, vyšších než při karbonizaci, tj. 800 - 1100 °C a z produktu karbonizace jsou za účelem zdokonalení mikropórovité struktury a zvětšení vnitřního specifického povrchu nadále odstraňovány nežádoucí příměsi (Bansal a Goyal, 2005). Obecně můžeme aktivační proces rozlišit na fyzikální a chemický. Fyzikální aktivace je v podstatě termické ošetření karbonizovaného materiálu pomocí vodní páry, vzduchu, CO₂, O₂ či jiných vhodných plynů. Při chemické aktivaci se do produktu karbonizace vhání anorganické přísady, jako jsou H₃PO₄, ZnCl₂ nebo H₂SO₄ za účelem vytvoření kvalitní pórovité struktury (Mohan a Singh, 2005).

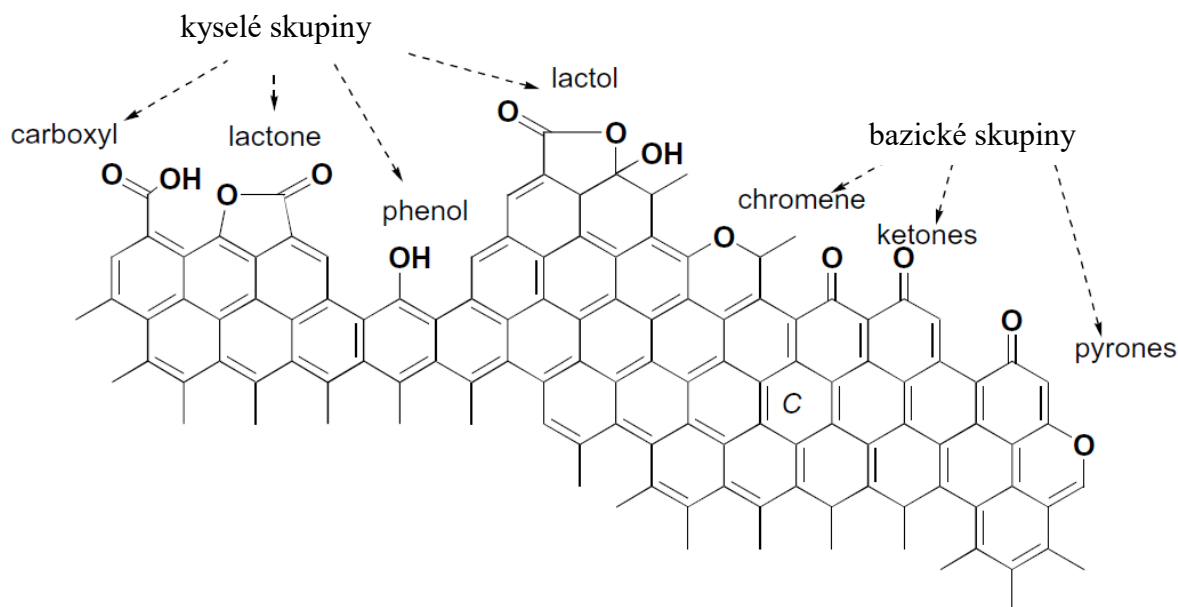
Po určité době používání se adsorpční vlastnosti AC vyčerpají a je nutno je vyměnit (reaktivovat). Nejběžnějším způsobem je tepelná reaktivace zahrnující čtyři stupně: sušení, pyrolýzu, opětovnou aktivaci (nejčastěji fyzikální pomocí vodní páry, vzduchu, CO₂ a O₂, ale lze

využít i chemickou, elektrochemickou, katalytickou nebo biologickou aktivaci pomocí mikroorganismů (Gamal a kol., 2018)), a hašení ve vodě (Tuček a kol., 1988; Dabek, 2003). Při procesu reaktivace dochází k odstranění dříve adsorbovaných látek a tím k obnovení vnitřní pórovité struktury AC (Kopecký, 2003).

2.2.3 Struktura, chemismus povrchu a pórovitost aktivního uhlí

Struktura aktivního uhlí připomíná strukturu grafitu. Jednotlivé atomy uhlíku jsou poskládány do vzájemně propojených šestiúhelníků, které dohromady vytváří tzv. mikrokrytalit. Uspořádání mikrokrytalitů pak vytváří jednotlivé bazální vrstvy, které jsou navzájem propojeny slabými van der Waalsovými silami (Faust a Aly, 1998; Bansal a Goyal, 2005).

S výjimkou atomů uhlíku, které tvoří až 85 - 95 % aktivního uhlí, se ve struktuře mohou nacházet i jiné prvky, jako např. kyslík, síra, dusík, vodík (řádově v jednotkách procent), stopově pak může být přítomen i chlór, sodík, draslík, křemík, hliník, železo aj. Typ a množství přítomných heteroatomů závisí na původu výchozího materiálu a aktivační metodě (Bansal a Goyal, 2005; Knappe, 2006). Zpravidla se tyto heteroatomy nacházejí na okrajích bazálních ploch, kde se podílejí na tvorbě funkčních skupin a heterocyklických kruhů (Knappe, 2006; Newcombe, 2006).



Obr. 4 Struktura aktivního uhlí - funkční skupiny na povrchu aktivního uhlí (upraveno podle Montes-Morán a kol., 2004)

Chemické vlastnosti aktivního uhlí jsou dány především funkčními skupinami, které obsahují atom kyslíku. Ty vznikají na povrchu aktivního uhlí v průběhu aktivace, kdy jsou

používána oxidační činidla (Newcombe, 2006). Funkční skupiny, které se na povrchu aktivního uhlí nacházejí, lze rozlišit na kyselé, bazické a neutrální.

Kyselé funkční skupiny jsou např. karboxylové, fenolové, laktolové a laktonové a vznikají v důsledku aktivace při nižších teplotách, nejčastěji v rozsahu 200 - 700 °C (Bansal a Goyal, 2005; Knappe, 2006). Tyto funkční skupiny dělají povrch aktivního uhlí hydrofilní až polární, a udělují mu tak kyselý charakter. Aktivní uhlí s kyselými funkčními skupinami přednostně z roztoků adsorbuje zásady, to znamená, že je schopno snižovat pH neutrálních a bazických roztoků.

Bazické funkční skupiny jsou např. ketonové, pyronové a chromenové a vznikají v důsledku aktivace při vyšších teplotách, zpravidla kolem 1000 °C. Na rozdíl od kyselých funkčních skupin udělují povrchu aktivního uhlí bazický charakter, a proto jsou přednostně z roztoků adsorbovány kyseliny, to znamená, že zvyšují pH neutrálních a kyselých roztoků (Faust a Aly, 1998; Bansal a Goyal, 2005; Knappe, 2006; Newcombe, 2006).

Kyselé vlastnosti AC jsou dány skupinami, které jsou schopny odštěpit protony. Naopak původ bazických vlastností, tedy schopnosti vázat protony, je v literatuře přisuzován nejen bazickým funkčním skupinám obsahujícím atom kyslíku, ale i skupinám obsahujícím dusík, vysokému počtu delokalizovaných π -elektronů nebo anorganickým nečistotám, jako jsou oxidy kovů apod. (Barton a kol., 1997; Mangun a kol., 2001; Montes-Morán a kol., 2004). Ve skutečnosti však přesný původ bazických vlastností povrchu AC dosud není znám a je předmětem zkoumání (Knappe, 2006).

Aktivní uhlí je tvořeno komplexní sítí pórů odlišných velikostí a tvarů (obr. 4). Množství pórů, a zejména poměr mezi jejich jednotlivými druhy (především poměr mikropórů a mezopórů), má zásadní vliv na adsorpční vlastnosti AC (Bjelopavlic a kol., 1999; Newcombe, 2006). Podle velikosti dělíme póry na mikropóry, mezopóry a makropóry (Lastoskie a kol., 1993; Pelekani a Snoeyink, 1999).

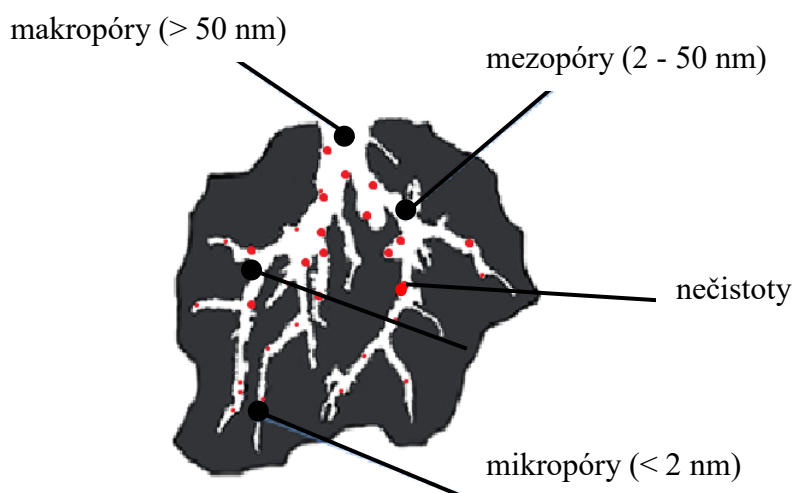
Mikropóry jsou póry s průměrem menším než 2 nm. Jedná se o dominantní skupinu pórů obsažených v aktivním uhlí, typicky i více než 90 % (Lastoskie a kol., 1993; Pelekani a Snoeyink, 1999; Saha, 2005). Na rozdíl od zbylých druhů pórů, mikropóry jsou místem, kde dochází k samotné adsorpci. Mikropóry se často v odborné literatuře dále dělí na primární s velikostí menší než 0,8 nm a sekundární s průměrem 0,8 - 2 nm (Newcombe, 2006).

Mezopóry je označení pórů s velikostí mezi 2 - 50 nm. Jejich funkcí je především zajišťovat transport adsorbátu do vnitřního prostoru adsorbentu až k mikropórům, kde probíhá

adsorpce. K částečné adsorpci však dochází i v mezopórech. Celková plocha mezopórů zpravidla nečiní více než 5 % celkové plochy AC (Bansal a Goyal, 2005).

Makropóry jsou póry s průměrem větším než 50 nm. Makropóry mají ve srovnání s mikropóry a mezopóry velmi malý podíl na celkové ploše povrchu aktivního uhlí. Pro proces adsorpce nehrají zásadní roli, jejich význam spočívá v transportu adsorbátu do vnitřních částí. Na rozdíl od mezopórů zde nedochází ani k částečné adsorpci (Bansal a Goyal, 2005).

Transportní póry je termín používaný v odborné literatuře k souhrnnému označení mezopórů a makropórů (Newcombe, 2006).



Obr. 5 Schematická struktura pórů aktivního uhlí

2.2.4 Povrchový náboj aktivního uhlí

Aktivní uhlí se ve vodných roztocích v důsledku disociace funkčních skupin či adsorpcí iontů přítomných v roztoku stává nositelem povrchového náboje. Zda a jaký náboj AC ponese, závisí na pH roztoku, jeho iontové síle a typu a množství funkčních skupin přítomných na povrchu aktivního uhlí (Knappe, 2006; Marsh a Rodriguez-Reinoso, 2006). Při určité hodnotě pH, kdy se počet kladně nabitých a záporně nabitých funkčních skupin na povrchu aktivního uhlí vyrovná, získá AC celkový nulový náboj povrchu. Tato hodnota pH se označuje jako pH nulového bodu náboje - pH_{NBN} . Jestliže je $pH > pH_{NBN}$, pak na povrchu AC převládají negativně nabitě funkční skupiny, jeho náboj je tedy záporný (z roztoku jsou přednostně adsorbovány bazické látky). Opačně je tomu, když $pH < pH_{NBN}$. V tomto případě je povrch AC kladně nabitý díky přítomnosti kladně nabitých funkčních skupin (z roztoku jsou přednostně adsorbovány kyselé látky) (Bansal a Goyal, 2005).

2.3 Faktory ovlivňující adsorpci

Proces adsorpce je souhra celé řady mechanismů, které jsou ovlivňovány mnoha faktory. Obecně lze tyto faktory rozdělit na fyzikální a chemické, detailněji pak na:

- 1) **vlastnosti adsorbentu** - typ adsorbentu, struktura a chemismus povrchu, velikostní distribuce pórů, přítomnost a rozmístění funkčních skupin (Pelekani a Snoeyink, 1999; Ebie a kol., 2001; Campinas a kol., 2006; Newcombe, 2006),
- 2) **vlastnosti adsorbátu** - molekulová hmotnost, konformace molekul, přítomnost a rozmístění funkčních skupin, povrchový náboj, rozpustnost (Moreno-Castilla, 2004; Newcombe, 2006),
- 3) **vlastnosti roztoku** - hodnota pH, iontová síla (IS), koncentrace a chemické složení (Karanfil a kol., 1996a,b a 1997; Newcombe a Drikas, 1997; Bjelopavlic a kol., 1999; Knappe, 2006) a teplota (Summers a Roberts, 1988a, b; Rivera-Utrilla a kol., 2003; Gupta a Balomajumder, 2015; Sebben a Pendleton, 2015a, b; Scheufele a kol., 2016; Wang a kol., 2018).

Vlastnosti adsorbentu

Účinnost adsorpce zásadním způsobem ovlivňuje hodnota specifického povrchu a velikostní distribuce pórů adsorbentu, přesněji poměr zastoupení jednotlivých kategorií pórů k molekulové hmotnosti sorbované látky. Bylo zjištěno, že molekuly adsorbátu preferují adsorpci v pórech, které odpovídají jejich velikosti (Hnaťuková a kol., 2011). V případě, že jsou póry dostatečně velké pro nízkomolekulární i vysokomolekulární složky adsorbátu, je účinnost adsorpce ovládána přímou kompeticí o adsorpční centra v pórech adsorbátu. Avšak v případě, že velikost mikropórů je sice vhodná pro adsorpci nízkomolekulární složky, ale zároveň nedostatečná pro složku vysokomolekulární, dochází k adsorpci vysokomolekulární složky v mezopórech, a tím k ucpání adsorpční cesty k mikropórům (Pelenkani a Snoyek, 1999; Ebie a kol., 2001). Míra blokace je pak dána především množstvím adsorbátu a poměrem koncentrací nízkomolekulární a vysokomolekulární složky adsorbátu (Ebie a kol., 2001). Z dalších vlastností určujících účinnost adsorpce z hlediska adsorbentu je důležitý charakter a množství funkčních skupin na povrchu adsorbentu. Změnou pH roztoku lze tyto funkční skupiny disociovat nebo protonovat a měnit tak celkový povrchový náboj adsorbentu, který má pak přímý vliv na adsorpci a probíhající interakce (Moreno-Castilla, 2004).

Vlastnosti adsorbátu

Z hlediska adsorbátu je pro adsorpci důležitá molekulová hmotnost sorbované látky, (velikost molekul) a charakter a distribuce povrchových funkčních skupin. Obecně platí, že účinnost adsorpce na aktivním uhlí roste s klesající molekulovou hmotností sorbované látky (Kim a Yu, 2005; Hnatuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014). Nutno dodat, že stejně jako u adsorbentu, tak i u adsorbátu lze vlivem pH měnit jeho povrchový náboj, a tím i konformaci molekul. Ta má pak vliv na účinnost adsorpce. Když je množství kladného a záporného náboje v molekule adsorbátu vyrovnané, probíhají zde intramolekulární interakce a molekula se stává kompaktnější, což má za následek zlepšení prostupnosti do vnitřní struktury adsorbentu, a tím zvýšení účinnosti adsorpce (Huang a kol., 2007; Kopecká a kol., 2014).

Vlastnosti roztoku

Vlastnosti roztoku mají jednoznačně zásadní vliv na celý proces adsorpce. Experimentální podmínky, ve kterých probíhá adsorpce, totiž přímo ovlivňují jak vlastnosti adsorbentu, tak vlastnosti adsorbátu a zároveň vytváří prostředí, které se podílí na zvýšení či snížení účinnosti procesu adsorpce. Z vlastností, které hrají zásadní roli při procesu adsorpce, je to v první řadě hodnota pH a IS. Díky pH dochází k disociaci či protonizaci funkčních skupin přítomných jak na povrchu adsorbentu, tak i adsorbátu, a tím se mění povrchový náboj, který přímo ovlivňuje adsorpční mechanismy (Moreno-Castila, 2004; Campinas a Rosa, 2006; Hnatuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014; Čermáková a kol., 2017). Hodnota IS ovlivňuje charakter elektrostatických sil mezi adsorbentem a adsorbátem (přitažlivé či odpudivé), a tím mění účinnost adsorpce. Zpravidla lze říci, že zvýšením IS dochází k potlačení odpudivých elektrostatických interakcí, a tím ke zvýšení účinnosti procesu adsorpce (Newcombe a Drikas, 1997; Bjelopavlic a kol., 1999; Moreno-Castila, 2004; Campinas a Rosa, 2006; Čermáková a kol., 2017). To však neplatí v případě, kdy mezi adsorbentem a adsorbátem převládají přitažlivé síly. Zvýšení IS v tomto případě vede k poklesu účinnosti adsorpce, protože dojde k potlačení přitažlivých sil. Platí tedy, že při nízkých koncentracích sorbované látky na povrchu adsorbentu vede zvýšení IS ke zvýšení účinnosti adsorpce za předpokladu, že přitažlivé síly mezi adsorbentem a adsorbátem jsou odpudivé. V případě přitažlivých sil obou účastníků adsorpce vede zvýšení IS ke snížení účinnosti adsorpce. Za podmínek, kdy je povrchová koncentrace sorbované látky vyšší, dochází mezi molekulami adsorbátu k odpudivým silám a zvýšení IS funguje jako tlumič těchto odpudivých interakcí, a tím vede ke zvýšení účinnosti adsorpce (Newcombe a Drikas, 1997; Bjelopavlic, 1999). Dalším faktorem ovlivňujícím účinnost adsorpce je teplota (Moreno-Castila, 2004; Newcombe, 2006). Informací o vlivu teploty na

adsorpci rozpuštěných přírodních organických látek na AC není v literatuře mnoho (Schreiber a kol., 2005). Je dokázáno, že teplota roztoku může mít vliv na celou řadu procesů, a tím ovlivňuje průběh a účinnost adsorpce. Konkrétně může teplota roztoku zvyšovat či snižovat účinnost adsorpce: (i) nárůstem či poklesem rozpustnosti organických látek, (ii) změnou adsorpční kapacity adsorbentu, (iii) změnou fyzikálně-chemických vlastností vody (hustoty, viskozity, povrchového napětí), (iv) nárůstem či poklesem kinetické energie adsorbátu, (v) způsobením vibrací funkčních skupin aj. (Rivera-Utrilla a kol., 2003; Gupta, 2015; Scheufele a kol., 2016). Více o termodynamice adsorpce je uvedeno v kapitole 2.1.6 Termodynamika adsorpce a kapitole 2.4.4 Vliv teploty na proces adsorpce NOM a AOM.

2.4 Přírodní organické látky

Přírodní organické látky (NOM - Natural Organic Matter) jsou součástí všech přírodních povrchových i podzemních vod (Newcombe a Drikas, 1997; Leenheer a Croué, 2003; Pivokonský a kol., 2006; Henderson a kol., 2008a, b; Matilainen a kol., 2011). Jedná se o složitou směs mnoha organických látek alifatického i aromatického charakteru s řadou funkčních skupin, které se odlišují svým vznikem, původem, strukturou, molekulovou hmotností a vlastnostmi (Newcombe a Drikas, 1997; Pelekani a Snoyeink, 1999; Bjelopavlic a kol., 1999; Pivokonský a kol., 2006, 2014; Henderson a kol., 2008b; Zhang a kol., 2011; Šafaříková a kol., 2013).

Podle původu dělíme NOM na alochtonní a autochtonní. Alochtonní NOM se do vody uvolňuje z okolních terestrických ekosystémů jako výluhy z půd a sedimentů nebo splachem biologického materiálu (Selley, 2000). Naopak autochtonní NOM vznikají přímo ve vodě činností sinic, řas a makrofyt (Leloup a kol., 2013). Podle velikosti dělíme NOM na rozpuštěné (DOM - Dissolved Organic Matter) a nerozpuštěné (POM - Particulated Organic Matter). Velikostní hranice mezi rozpuštěnými a nerozpuštěnými organickými látkami je stanovena na 0,45 μm. Rozpuštěné organické látky jsou tvořeny látkami huminového charakteru a látkami nehuminové povahy.

Přírodní organické látky se vyskytují ve vodách v různých koncentracích, i v těch, které jsou určené k odběru pro úpravu pitné vody. Bylo dokázáno, že přítomnost NOM negativně ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody (Zhang a kol., 2011). V případě výskytu NOM ve vyšších koncentracích je zásadním způsobem ovlivněn chemismus vody, tedy i její upravitelnost (Park a kol., 2006; Pivokonský a kol., 2006, 2014; Pivokonská, 2007), a to zejména při těchto procesech:




- 1) koagulace (Henderson a kol., 2008; Pivokonský a kol., 2009; Pivokonský a kol., 2012; Šafaříková a kol. 2013),
- 2) hygienické zabezpečení vody chlorem či ozonem (Kilduff a kol., 1998; Newcombe, 2006) za vzniku prekurzorů nežádoucích vedlejších produktů desinfekce vody (DBPs - Disinfection by-products), jako jsou zejména trihalegenmethany a halogenderiváty kyseliny octové (Fang a kol., 2010),
- 3) adsorpce na aktivní uhlí (Jones a kol., 1998).

2.4.1 Organické látky huminového charakteru

Huminové látky (HA - Humic Acids) patří mezi NOM, které v přirozených povrchových a podzemních vodách tvoří dominantní část (Cornel a kol., 1986). Podle chemických a fyzikálně-chemických vlastností se HA rozděluje na humusové kyseliny (huminové kyseliny,

fulvokyseliny, hmatomelanové kyseliny), huminy a humusové uhlí (Chin a kol., 1994; Stum a kol., 1996). Častěji se huminové látky člení na 3 skupiny dle rozpustnosti, a to na fulvokyseliny, huminové kyseliny a huminy (Summers a Roberts, 1988; McDonald a kol., 2004). Jedná se o vysokomolekulární, polycyklické sloučeniny, které se ve vodě vyskytují ve formě jednotlivých molekul, supramolekulárních struktur spojených van der Walsovými silami nebo jako micelární koloidy. Rozdíly mezi nimi jsou nejen v rozpustnosti, ale i molekulové hmotnosti, oxidačních vlastnostech, nebo obsahu funkčních skupin (Pivokonský a kol., 2010). Souhrn jejich vlastností je přehledně uveden v tab. 1. Fulvokyseliny jsou rozpustné v kyselinách i zásadách, ve srovnání s ostatními HA mají malou molekulovou hmotnost a nízký počet aromatických struktur. Huminové kyseliny jsou rozpustné pouze v zásadách, jejich molekulová hmotnost je o něco větší než u fulvokyselin a zároveň roste počet aromatických struktur. Huminy jsou nerozpustné, a proto z úpravárenského hlediska nejsou významné. Z důvodu vysoké rozpustnosti jsou v přírodních vodách zastoupeny nejvíce fulvokyseliny.

Tab. 1 Přehled vlastností huminových látek

Huminové látky		
Fulvokyseliny	Huminové kyseliny	Huminy
		
pokles rozpustnosti		
nárůst molekulové hmotnosti		
růst obsahu C		
pokles obsah O		

Existují dvě základní teorie vzniku HA, a to ligninová (degradační) a polyfenolová (syntetická). Ligninová teorie vzniku HA spočívá v chemickém či biologickém rozpadu rostlinných a živočišných zbytků, kdy mikroorganismy transformují těžko rozložitelné látky jako je např. lignin či kutin na vysokomolekulární huminy, jež jsou dále oxidovány postupně na huminové kyseliny, fulvokyseliny až na oxid uhličitý (CO_2) a vodu (H_2O). Naopak je tomu u polyfenolové teorie, kdy odumřelé rostlinné a živočišné tkáně jsou postupně degradovány na karboxylové kyseliny a fenoly, ze kterých jsou pak syntetizovány fulvokyseliny, huminové kyseliny a huminy. Předpokládá se, že oba výše zmíněné mechanismy probíhají současně a navzájem se doplňují (McDonald a kol., 2004; Pivokonský a kol., 2010).

2.4.2 Nežádoucí účinky HA na úpravu vody a jejich adsorpce

Látky huminového charakteru, stejně jako látky nehuminové povahy, ovlivňují organoleptické vlastnosti vody (barvu, chuť, zápach) a jsou prekurzory tzv. DBPs, které vznikají při hygienickém zabezpečení (Reckhow a kol., 1990; Singer, 1999). Pro odstranění huminových látek z vody se využívá procesu koagulace. Princip koagulace HA spočívá ve dvou základních mechanismech - nábojové neutralizaci a adsorpci HA na hydroxidech kovů. O tom, zda se bude uplatňovat ten či onen mechanismus, rozhoduje reakční prostředí (pH, typ a dávka koagulačního činidla, koncentrace HA, ostatní znečišťující příměsi aj.) (Dolejš a kol., 1993; Lu a kol., 1999; Siélicchi a kol., 2008; Yang a kol., 2010; Pivokonská a Pivokonský, 2008). Ve studii Julio a kol. (2011) byla zkoumána účinnost koagulace frakcí HA s různou molekulovou hmotností. Bylo zjištěno, že za stejných experimentálních podmínek se lépe odstraňuje vysokomolekulární frakce ve srovnání s nízkomolekulární frakcí HA, na jejíž odstranění je potřeba použít větší dávku koagulačního činidla. Jako koagulační činidlo bylo použito Fentonovo činidlo (roztok peroxidu vodíku se síranem železnatým). Ke stejnému závěru došli ve své studii i Matilainen a kol. (2002).

Pro odstranění huminových látek z vody lze využít i další procesy, např. iontovou výměnu, membránovou filtraci nebo proces adsorpce. V praxi se běžně používá adsorpce na aktivním uhlí. Účinnost adsorpce se však zkoumá na celé řadě dalších adsorbentů, např. na jílových minerálech (aluminosilikáty, oxidy a hydroxidy železa, hliníku a manganu, oxidy křemíku) (Feng a kol., 2005; Liang a kol., 2011) nebo na zeolitech (Capasso a kol., 2005).

Názory, zda se adsorbují lépe vysokomolekulární nebo nízkomolekulární HA se různí. Někteří autoři tvrdí, že vyšší odstranitelnosti dosahují vysokomolekulární aromatické HA, které se na nepolární povrch AC váží pomocí hydrofobních částí makromolekul (Ko a kol., 2005). Naopak jiní autoři tvrdí, že nízkomolekulární HA mohou vnikat snadněji do vnitřní struktury adsorbentu, kde se adsorbují (McCreary a Snoeyink, 1980). Podle studie Weerd a kol. (1999) jsou oba tyto názory pravdivé, ale záleží na době kontaktu. Při krátkodobém kontaktu dochází k navázání nízkomolekulárních látek, s prodlužující se dobou kontaktu jsou ale tyto látky vytlačovány vysokomolekulární složkou HA. Ke stejným závěrům došli ve své studii i Vermeer a Koopal (1998).

Účinnost adsorpce je ovlivněna nejen charakterem HA a adsorbentu, ale i dobou kontaktu a vlastnostmi roztoku jako je např. hodnota jeho pH, IS a teplota (Weber a kol., 1983; Croué a kol., 1999; Wang a Zhu, 2007; Doulia a kol., 2009). Podle dosavadních studií probíhá mechanismus adsorpce HA pomocí elektrostatických interakcí. Výše zmíněné studie zkoumali adsorpci HA na AC, které při nižších hodnotách pH dosahovalo kladného povrchového náboje, HA naopak záporného, a proto nejlepší účinnosti adsorpce bylo dosahováno právě při nízké

hodnotě pH. Se zvyšujícím se pH klesal rozdíl povrchových nábojů adsorbentu a adsorbátu, a tím klesala i síla přitažlivých elektrostatických interakcí. Dále bylo zjištěno, že se zvyšující se iontovou silou roste účinnost adsorpce. Zatímco na vlivu pH a IS se výše zmíněné studie shodují, v termodynamice adsorpce HA se názory opět rozcházejí. Podle Wang a Zhu (2007), kteří se zabývali adsorpcí HA na popílků, je proces adsorpce endotermické povahy. To znamená, že s rostoucí teplotou se zvyšuje účinnost adsorpce HA. Studie vlivu teploty roztoku probíhala v rozmezí 30 – 60 °C. Ke stejnému výsledku došli i autoři studie Doulia a kol. (2009), kteří vliv teploty sledovali v rozmezí 35 - 65 °C. Naopak studie Derakshsani a Naghizadeh, (2018), zabývající se adsorpcí HA na nanočásticích bentonitu a montmorilonitu, došla k závěru, že adsorpce HA je exotermické povahy, tedy, že s rostoucí teplotou se snižuje účinnost adsorpce. Výzkum zde probíhal v rozmezí teplot 25 – 45 °C.

2.4.3 Organické látky produkované fytoplanktonem

Organické látky produkované fytoplanktonem (AOM - Algal Organic Matter) patří mezi NOM nehumínového charakteru. Z hlediska složení v nich převažují proteiny a polysacharidy (Hoyer, 1985; Leenheer a Croue, 2003; Pivokonský a kol., 2006, 2011; Takaara a kol., 2007). Do vody jsou uvolňovány jako DOM. Vznikají buď metabolickou činností, pak jsou označovány jako tzv. extracelulární (EOM - Extracellular Organic Matter), nebo při odumírání a rozkladu buněk především sinic a řas (např. *Microcystis aeruginosa*, *Chlorella vulgaris*, *Asterionella formosa* nebo *Melosira* (Henderson a kol., 2008b)). Tyto látky jsou pak označovány jako celulární (COM - Cellular Organic Matter) a lze je podrobněji dělit na tzv. intracelulární (IOM - Intracellular Organic Matter) a látky vázané na povrchu buněk, tzv. SOM (Surface-bounded/retained Organic Matter) (Takaara a kol., 2007, Pivokonský a kol., 2014).

Koncentrace AOM lze v místních geografických podmínkách označit za sezónní. Nejvyšších koncentrací dosahují ve vegetačním období v důsledku nadměrného nárůstu fytoplanktonu. Nicméně jejich koncentrace ve vodách, charakter a chemické složení závisí na druhu a stáří organismu (Pivokonský a kol., 2006, 2014) a abiotických faktorech prostředí, např. hodnotě pH, teplotě, iontové síle, obsahu organických látek a živin. Extracelulární látky jsou tvořeny především polysacharidy, oligosacharidy, monosacharidy a částečně proteiny a peptidy (Pivokonský a kol., 2014). Celulární látky jsou převážně tvořeny proteiny, nabitými i neutrálními polysacharidy, nukleovými kyselinami a lipidy (Henderson a kol., 2008b).

2.4.4 Nežádoucí účinky AOM na úpravu vody a jejich adsorpce

Původ a složení AOM je pro jejich odstraňování při procesu úpravy pitné vody klíčové. Popisem těchto látek se zabývalo mnoho studií (Hoyer a kol., 1985; Nguyen a kol., 2005;

Pivokonský a kol., 2006, 2014; Hendersen a kol., 2008a, Fang a kol., 2010; Huang a kol., 2012; Li a kol., 2012; Leloup a kol., 2013).

Přítomnost AOM v upravované vodě je nežádoucí, protože dochází ke značnému negativnímu ovlivnění kvality vody a účinnosti vodárenských procesů (Bernhard a kol., 1985; Henderson a kol., 2008a, 2010). Látky produkované fytoplanktonem jsou samy o sobě špatně odstranitelné (Pivokonský a kol., 2009), navíc komplikují efektivní odstranění ostatních nežádoucích příměsí (Pivokonský a kol., 2006; Hnat'uková a kol., 2011). Bylo prokázáno, že během procesu koagulace snižují účinnost destabilizace a agregace např. huminových látek, pesticidů, hlinitokřemičitanů a jiných zákalotvorných částic (Pivokonský a kol., 2006, 2012; Takaara a kol., 2007; Hnat'uková a kol., 2011; Šafaříková a kol., 2013). Způsobují i řadu dalších problémů, např. negativně ovlivňují organoleptické vlastnosti vody, jako jsou barva, zápach či chuť (Froese a kol., 1999; Freuze a kol., 2005; Li a kol., 2012). Jsou příčinou vysokého zatížení technologií používaných pro úpravu, místy může dojít až k jejich kolapsu (Zhang a kol., 2013a, b). Při hygienickém zabezpečení v důsledku chlorace vody se zbytkovým obsahem látek vznikají další látky, které negativně ovlivňují organoleptické vlastnosti upravované vody, mezi ně patří např. aldehydy, nitrily a další (Froese a kol., 1999; Freuze a kol., 2005). Přítomnost AOM zpravidla vyžaduje vyšší dávku koagulačních a oxidačních činidel v upravované vodě, ale také často vede k zanášení membránových filtrů (Her a kol., 2004; Qu a kol., 2012; Zhang a kol., 2013a, b) a zvyšuje i spotřebu chloru při hygienickém zabezpečení (Hureiki a kol., 1994). Navíc je dokázáno, že tyto látky často slouží jako prekursorů tvorby karcinogenních DBPs, jakými jsou např. trihalogenmethany, konkrétně chloroform, dibromchlormethan aj., a deriváty kyseliny octové, např. kyselina dichloroctová, kyselina trichloroctová aj. (Hoehn a kol., 1980; Trehy a kol., 1986; Hureiki a kol., 1994; Plummer a Edzwald, 2001; Kim a Yu, 2005; Nguyen a kol., 2005; Hong a kol., 2008, 2009; Huang a kol., 2009; Fang a kol., 2010; Li a kol., 2012;). Některé AOM mohou být zdrojem biodegradabilního uhlíku, tedy živným substrátem pro tvorbu a růst nežádoucích mikroorganismů (Gagnon a kol., 2000). V neposlední řadě mohou obsahovat i toxické látky, tzv. sinicové toxiny (cyanotoxiny) (Chow a kol., 1999; Hitzfeld a kol., 2000). Sinicové toxiny jsou sekundární metabolity cyanobakterií a rozdělují se podle cílového účinku jejich působení na hepatotoxiny, neurotoxiny, cytotoxiny a další. Mezi nejběžnější cyanotoxiny patří mikrocystin produkovaný nejvíce cyanobakteriemi rodu *Microcystis*, dále pak také rody *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Planktothrix*, *Chroococcus* a *Nostoc*, nebo nodularin, který je produkovaný v největší míře cyanobakteriemi rodu *Nodularia spumigena* (Sivonen a Jones, 1999; Pearson a kol., 2010). Oba výše zmíněné cyanotoxiny patří do skupiny hepatotoxinů, ale pouze pro mikrocystin-LR byl Světovou zdravotnickou organizací stanoven limit pro pitnou vodu na $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (WHO, 1998).

Konvenční úprava vody má takřka nulovou účinnost odstranění nízkomolekulární složky AOM (Pivokonský a kol., 2009, 2012; Šafaříková a kol., 2013), a proto se tyto látky nacházejí ve všech stupních úpravy vody (Hureiki a kol., 1994; Hong a kol., 2009). Podle studie Hureiki a kol. (1994) může v některém úpravárenském stupni jejich koncentrace dokonce i narůstat. Z výše uvedených důvodů je zřejmé, že AOM musí být z vody odstraněny. Jednou z možností, jak zbytkové nízkomolekulární AOM po koagulaci odstranit, je využití adsorpce na AC.

Studii zabývajících se adsorpcí AOM na AC v kontextu úpravy vody (Hnatuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014) je zatím v porovnání s adsorpčními studiemi v oblasti medicíny potravinářství či geochemie velmi málo. V těchto směrech je adsorpce organických látek, zejména pak aminokyselin, zkoumána na nejrůznějších adsorbentech, např. hydroxyapatitu (Kresak a kol., 1977), kaolinitu (Ikhsan a kol., 2004), montmorillonitu (Parbhakar a kol., 2007), polymerech (Liu a kol., 2007), zeolitech (Titus a kol., 2003), modifikovaném oxidu křemičitém (O'Connor a kol., 2006; Goscianska a kol., 2013, 2014) i samotném aktivním uhlí (Vinu a kol., 2006). Využitím AC k odstranění nízkomolekulární složky AOM či obsažených aminokyselin se však opět zabývá jen minimum studií (Čermáková a kol., 2017), a to i přesto, že se jedná o látky, u nichž bylo prokázáno, že jsou konvenční koagulaci nejvíce odolné a dostávají se tak i do dalších fází úpravy pitné vody (Pivokonský a kol., 2012).

Je patrné, že z hlediska úpravy vody se výzkum soustřeďuje spíše na odstraňování látek huminového charakteru, které jsou odstranitelné snadněji než přírodní organické látky nehuminové povahy (Tan a kol., 2004; Kim a Yu., 2005), nebo obecně na rozpuštěné organické látky (DOC) (Schreiber a kol., 2005; Wei a kol., 2008), popřípadě na odstraňování sinicových toxinů (Pendleton a kol., 2001; Campinas a Rosa, 2006; Huang a kol., 2007; Hnatuková a kol., 2011; Ho a kol., 2011). Nicméně v důsledku stále se zvyšující eutrofizace vod by neměla být problematika AOM a jejich odstraňování opomíjena.

2.4.5 Vliv teploty na proces adsorpce NOM a AOM

Teplota roztoku (teplota surové vody) je při procesu úpravy pitné vody velmi proměnlivým parametrem. Kolísá v závislosti na ročním období, a to výrazně ovlivňuje celý proces úpravy vody od koagulace až po její hygienické zabezpečení (Dolejš, 1983, 1984; Marois-Fiset a kol., 2013), a tedy i proces adsorpce. Teplota roztoku může ovlivňovat nejen adsorpční rovnováhu, ale i kinetiku adsorpce (Rabe a kol., 2011). Je dokázáno, že teplota ovlivňuje viskozitu roztoku, rozpustnost organických látek (Amend a Helgeson, 1997), Brownův a difuzní pohyb molekul (Liu a kol., 2013a), kinetickou energii molekul (Guo a kol., 2002; Terzyk a kol., 2003; Li a kol., 2009b) i chemismus adsorbentu.

Existuje řada studií zkoumajících faktory, které ovlivňují proces adsorpce AOM na AC v kontextu úpravy vody, konkrétně např. pH roztoku, působení iontové síly či přítomnost dalších znečišťujících příměsí (Huang a kol., 2007; Hnatuková a kol., 2011; Kopecká a kol., 2014; Čermáková a kol., 2017). Studie také popřípadě zkoumají vliv materiálu a velikostní distribuce pórů adsorbentu (Donati a kol., 1994), ale vlivem teploty se nezabývají. Experimenty řady studií probíhají zpravidla za konstantní laboratorní teploty (20 - 25 °C).

Látky produkované fytoplanktonem jsou směsí rozpuštěných organických látek, jejichž dominantní část je tvořena především proteiny a polysacharidy (Hoyer, 1985; Leenheer a Croue, 2003; Pivokonský a kol., 2006, 2011; Takaara a kol., 2007). Ty se od sebe odlišují svými vlastnostmi, a tedy i mechanismy a schopnostmi se sorbovat. Studie se zpravidla zaměřuje na pochopení termodynamiky jednotlivých složek, které jsou nejen součástí AOM (Schreiber a kol., 2005; Rabe a kol., 2011; Sebben a kol., 2015a, b; Shafei a kol., 2001; Summers a Roberts, 1988; Titus a kol., 2003; Zhang a kol., 2011; Lee a kol., 2018).

Aminokyseliny (AMK) jsou organické látky, které jsou nejen součástí AOM, ale tvoří i základní stavební jednotky všech živých organismů, proto je jejich adsorpci věnována větší pozornost (Rajesh a kol., 2009; Saha a kol., 2016; Zhiani, 2017). Některé studie se soustředily i na vliv teploty na adsorpci AMK (Basiuk a Gromovoy, 1996; Palit a kol., 2001; Shafei a kol., 2001; Silvério a kol., 2007; Fei-Peng a kol., 2012; Alves a kol., 2013; Greiner a kol., 2014; Sebben a kol., 2015a, b; Belhamdi a kol., 2016; Jović a kol., 2017).

Proces adsorpce je z termodynamického hlediska exotermické povahy, s rostoucí teplotou tedy účinnost adsorpce klesá, což řada studií svými závěry potvrzuje (Basiuk a Gromovoy, 1996; Shafei a kol., 2001; Silvério a kol., 2007; Sebben a Pendleton, 2015a, b). Z výsledků některých dalších studií však vyplývá, že za určitých podmínek je tomu u některých látek naopak (Summers a Roberts, 1988; Schreiber a kol., 2005; Tan a kol., 2008;). Tento jev je typický pro adsorpci barviv (Al-Degs a kol., 2006) či kovů (Ghasemi a kol., 2007; Yang a kol., 2010; Roth a kol., 2012; Djilani a kol., 2015). Jedním z možných vysvětlení endotermické povahy procesu adsorpce je fakt, že pokud se ionty chtějí naadsorbovat na povrch adsorbentu, musí nejprve ztratit část svého hydratačního obalu, což se děje za současné spotřeby energie. Zvýšení teploty vede k usnadnění tohoto kroku a tím k nárůstu účinnosti adsorpce (Anastopoulos a Kyzas, 2016). Autoři Yang a kol. (2010) tento fenomén popsali v souvislosti s kovy. Zvýšení účinnosti adsorpce vlivem nárůstu teploty lze za některých okolností vysvětlit i tak, že s rostoucí teplotou upřednostňují molekuly interakce mezi sebou, což vede k vytvoření větších asociátů, které jsou schopné se navázat na aktivní centrum na povrchu AC. Tím dojde k navázání mnohem většího počtu molekul, než by vzhledem k počtu aktivních center bylo možné očekávat (Schreiber a kol.,

2005). Při vyšších koncentracích dané látky je dokonce možné, že vlivem teploty dojde ke změně z monovrstevné adsorpce na adsorpci vícevrstevnou (Scheufole a kol., 2015).

Studie, které se zabývají termodynamikou adsorpce, se soustředí spíše na jiné organické látky, než jsou AOM, například na barviva (Al-Degs a kol., 2006; Djilani a kol., 2015; Scheufole a kol., 2015), pesticidy (Gupta a kol., 2011; Salman a kol., 2011; Omri a kol., 2016; Derylo-Marczewska a kol., 2018; Shankar a kol., 2018) nebo sinicové toxiny (Zhu a kol., 2016).

Studií zabývajících se adsorpcí přírodních organických barviv je ve srovnání s adsorpcí AOM mnoho. Výsledky řady studií zkoumajících adsorpci barviv ukazují, že se účinnost jejich sorpce s rostoucí teplotou zpravidla zvyšuje (Finette, a kol., 1997; Namasivayam a Kavitha, 2002; Netpradit a kol., 2004; Al-Degs a kol., 2006; Ghasemi a kol., 2007; Kuo a kol., 2008). Jednotlivé studie tento jev vysvětlují tak, že při zvýšení teploty dochází k nárůstu rozpustnosti a zároveň snížení chemického potenciálu molekul barviva a také ke zvýšení jejich pohyblivosti, což vede k rychlejšímu a snadnějšímu pronikání molekul do vnitřní struktury AC (Djilani a kol., 2015). Ale i v případě adsorpce barviv jsou zde studie, které pomocí experimentů došly k opačnému výsledku, tedy že účinnost adsorpce se zvyšující se teplotou roztoku klesá (Netpradit a kol., 2004; Diagboya a kol., 2014; Kaur a kol., 2014; Maneerung a kol., 2015). V tomto případě je tento jev vysvětlován tím, že vlivem vysoké teploty byla molekulám barviva dodána kinetická energie, která umožní jejich desorpci z povrchu AC. Vliv ale může mít i vyšší rozpustnost, při které dochází k posílení hydrofobních interakcí mezi barvivem a roztokem, popřípadě, že vysoká teplota může vést k narušení vodíkových vazeb mezi adsorbátem a adsorbentem a tím ke snížení účinnosti adsorpce (Aljeboree a kol., 2014).

Vliv teploty na adsorpci organických látek je často vysvětlován i s pomocí vypočtených termodynamických parametrů, jako jsou Gibbsova volná energie (ΔG°) [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], enthalpie (ΔH°) [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] a entropie (ΔS°) [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}$] (Li a kol., 2015; Chang a kol., 2016). Gibbsova volná energie je ukazatelem spontánnosti dané reakce a lze z ní vyčíst, zda se jedná o adsorpci fyzikální či chemickou. Enthalpie je parametr, který určuje, zda probíhající reakce je endotermní nebo exotermní vůči okolnímu prostředí. Z entropie pak lze určit, jestli je charakter adsorpce disociativní nebo asociativní. Studie rozšířené o tyto údaje však často postrádají vysvětlení, proč se daná látka chová za definovaných podmínek právě takovým způsobem. Podle Milonjic (2007) se dokonce řada z nich dopouští ve svých výpočtech zásadních matematických pochybení, která mohou výsledky výrazně ovlivnit.

Shrnutí

Z literární rešerše vyplývá, že teplota má na účinnost adsorpce vliv. Jestli vliv teploty bude účinnost adsorpce posilovat nebo naopak snižovat, závisí na řadě dalších faktorů, které jsou teplotou roztoku buď přímo, nebo nepřímo, ovlivňovány. Vliv teploty může být v řadě případů potlačen, právě v důsledku jiného významného faktoru, typicky např. hodnoty pH, iontovou silou aj. Někteří autoři se na základě svých experimentů snažili objasnit, čím teplota proces adsorpce ovlivňuje, a došli k těmto závěrům:

- Teplota roztoku přímo ovlivňuje jeho viskozitu a Brownův pohyb molekul, tedy možnost jejich pohybu (Tan a kol., 2008; Liu a kol., 2013).
- Vyšší teplota roztoku znamená vyšší kinetickou energii molekul, čímž je umožněna rychlejší difúze do pórů adsorbentu (Guo a kol., 2002; Terzyk a kol., 2003), rovněž ale platí opačný jev. V případě, že je kinetická energie molekul vysoká, mohou se lépe z povrchu adsorbentu desorbovat zpět do roztoku (Li a kol., 2009b). Avšak hranice mezi vhodnou kinetickou energií, kdy je adsorpce posilována, a kdy už nastává desorpce, není stanovena.
- Při vyšší teplotě může docházet k nárůstu chemických interakcí mezi funkčními skupinami adsorbátu a povrchem adsorbentu (Hall a kol., 1966; Marinović a kol., 2005), tedy k nárůstu účinnosti adsorpce. Rovněž ale může docházet i k oslabení adsorpčních sil na aktivních centrech adsorbentu (Saltali a kol., 2007; Gupta, 2015), tedy k poklesu adsorbovaného množství adsorbátu. Vzhledem k různorodým experimentálním podmínkám, odlišným typům adsorbátů a použitých adsorbentů v jednotlivých studiích, ani zde nelze přesně stanovit míru, která by určovala, jaká teplota vede ke zvýšení účinnosti adsorpce a jaká k desorpci.
- V případě, že se teplota roztoku přiblíží teplotě tání adsorbátu, dochází k jeho tání či sbalení molekul adsorbátu, a tím k jejich snazšímu průchodu do pórů adsorbentu (Chiou a kol., 1974; Ravi a kol., 1998).
- Některé NOM upřednostňují vícevrstevnou adsorpci, která probíhá efektivněji za vyšších teplot (Scheufele a kol., 2016).
- Teplota roztoku může ovlivňovat chemismus adsorbentu (Álvarez-Merino a kol., 2008).

3 MATERIÁLY A METODIKA

3.1 Charakterizace adsorbentu

Při adsorpčních experimentech bylo použito granulované aktivní uhlí Filtrasorb TL 830 (Chemviron Carbon, USA) (FTL830). Tento typ GAC je komerčně dostupný a podle informací poskytovaných výrobcem vhodný pro adsorpci antropogenních polutantů (př. pesticidy), ale i přírodních organických látek při úpravě pitné vody. Aktivní uhlí FTL830 bylo také v minulosti použito při zjišťování účinnosti adsorpce COM peptidů produkovaných sinicí *Microcystis aeruginosa*, kde dosahovalo relativně vysoké účinnosti (Krsová, 2013; Kopecká a kol., 2014; Čermáková a kol., 2017). Tento druh GAC je vyroben z černého uhlí a aktivován vodní parou.

Před samotnými experimenty bylo uhlí FTL830 extrahováno v Soxhletově aparatuře, kde došlo k vyčištění od nečistot. Následně bylo uhlí sušeno do konstantní hmotnosti při 110 °C (24 hod). Takto ošetřené GAC bylo uchováváno v exsikátoru.

3.1.1 Analýza povrchu aktivního uhlí a velikostní distribuce pórů

Pro analýzu bylo použito detailně charakterizované GAC, jehož strukturní vlastnosti jako jsou specifický povrch S_{BET} , objem mikropórů (V_{micro}), celkový objem pórů (V_{total}), povrch mezopórů (S_{mezo}) a mikroporozita ($V_{\text{mikro}}/V_{\text{total}}$) byly stanoveny již v předchozích studiích (Kopecká a kol., 2014; Čermáková a kol., 2017). Pomocí fyzikální adsorpční izotermy dusíku při 77K volumetrickým přístrojem ASAP2020 (Micromeritics, USA) byly získány hodnoty S_{BET} , V_{micro} , V_{total} , S_{mezo} a $V_{\text{mikro}}/V_{\text{total}}$. Před samotnou analýzou došlo k vysušení GAC při teplotě 105 °C a tlaku 0,1 Pa po dobu 24 hod. Hodnota specifického povrchu pak byla vypočtena standardní BET metodou (Brunauer a kol., 1938), objem mikropórů a povrch mezopórů byl získán t-plot metodou a pomocí Lecloux-Pirard master izotermu (Lecloux a Pirard, 1979). Mikroporozita byla vypočtena jako poměr objemu mikropórů a všech přítomných pórů v GAC a vyjádřena v procentech.

3.1.2 Stanovení povrchového náboje aktivního uhlí

Podle metodiky Álvarez-Merino a kol. (2008) byla provedena potenciometrická titrace za účelem stanovení povrchového náboje aktivního uhlí. Připravený roztok 0,01 M NaCl o objemu 400 ml s přidavkem 1 g GAC FTL830 byl při teplotě 25 °C po dobu 48 hodin ponechán k ustálení rovnováhy. Poté byl vzorek titrován z výchozí hodnoty pH pomocí 0,1 M HCl nebo 0,1 M NaOH v rozsahu pH 3 - 11. Roztok titračního činidla byl do vzorku dávkován po 0,01 ml automatickou byretou (Bürette Automatic III, Brand, SRN) v intervalu 180 s. Ustalování rovnováhy i samotná titrace byly provedeny v dusíkové atmosféře k zamezení vlivu vzdušného

CO₂. Společně s titrací vzorku byla za stejných podmínek provedena i titrace slepého vzorku bez přídavku GAC. Protonová bilance byla vypočtena z rovnice (18) po odečtení spotřeb titračních činidel pro slepý vzorek a vzorek s GAC:

$$Q = \frac{1}{mS_{BET}} * [V_0\{[H^+]_i - [H^-]_i\} + V_t N_t - (V_0 + V_t)\{[H^+]_f - ([OH^-]_f)\}] \quad (18)$$

kde Q je povrchový náboj [$\mu\text{mol m}^{-2}$], m je hmotnost vzorku [g], S_{BET} je specifický povrch [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$], V_0 značí počáteční objem roztoku [l], V_t značí objem přidaného titračního činidla [l], N_t je normalita titračního činidla [mol l^{-1}], $[H^+]_i$ a $[H^-]_f$ označuje počáteční (initial) a konečnou (final) koncentraci H^+ iontů [mol l^{-1}] a $[OH^-]_i$ a $[OH^-]_f$ je označení počáteční (initial) a konečné (final) koncentrace OH^- iontů [mol l^{-1}].

Záporné hodnoty Q ukazují na přítomnost kyselých funkčních skupin na povrchu AC, naopak kladné hodnoty Q poukazují na přítomnost bazických povrchových skupin. Hodnota pH, kdy je náboj povrchových skupin vyrovnán (hodnota Q je nulová), se označuje jako nulový bod náboje GAC tzv. pH_{NBN} .

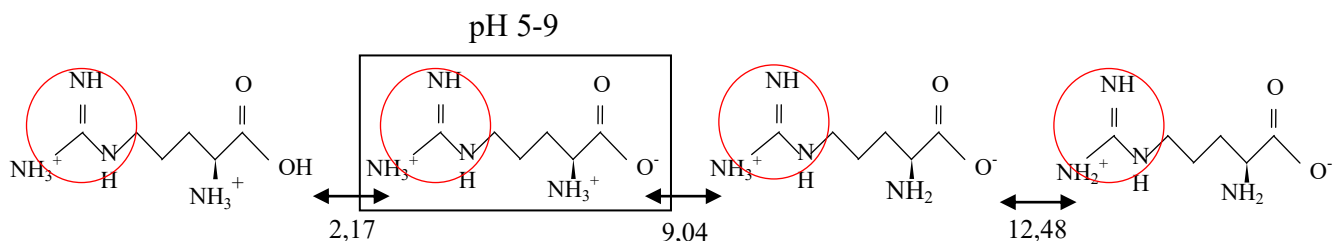
3.2 Charakterizace adsorbátů

Pro rovnovážné vsádkové adsorpční experimenty byly vybrány 3 aminokyseliny s odlišnými vlastnostmi, které jsou přirozenou součástí povrchových vod (Thurman, 1985; Hong a kol., 2009) a jejich množství v AOM je dominantní (Brown a kol., 1997; Fang a kol., 2010). Jednalo se o AMK L – arginin, L – phenylalanin a L – asparagovou kyselinu (Sigma-Aldrich, USA; analytická čistota látky $\geq 98 \%$). Základní vlastnosti vybraných aminokyselin, jako molekulová hmotnost (MH), isoelektrický bod (pI), funkční skupiny a hodnota jejich disociačních konstant (pK_a) a rozpustnost jsou shrnuty v tab. 2 v následující kapitole.

3.2.1 Aminokyseliny

Arginin

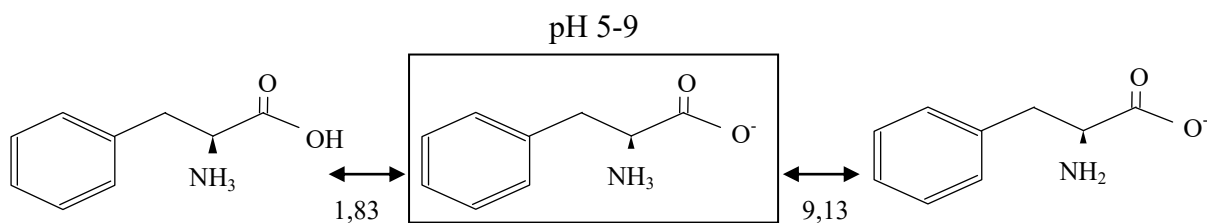
Arginin (Arg) je zástupcem bazických aminokyselin. Ve svém postranním řetězci má guanidylovou skupinu, která výrazně ovlivňuje jeho vlastnosti. Díky přítomnosti této skupiny je Arg považován za nejsilnější zásaditou aminokyselinu. Tato skutečnost se projevuje tím, že má téměř v celém rozsahu pH kladný náboj.



Obr. 6 Formy Arg v závislosti na pH prostředí, s vyznačenou guanidylovou skupinou a hodnotami disociačních konstant, v rámečku vyznačena forma AMK při experimentálních podmínkách zvolených v této studii (upraveno podle: Čermáková a kol., 2017)

Phenylalanin

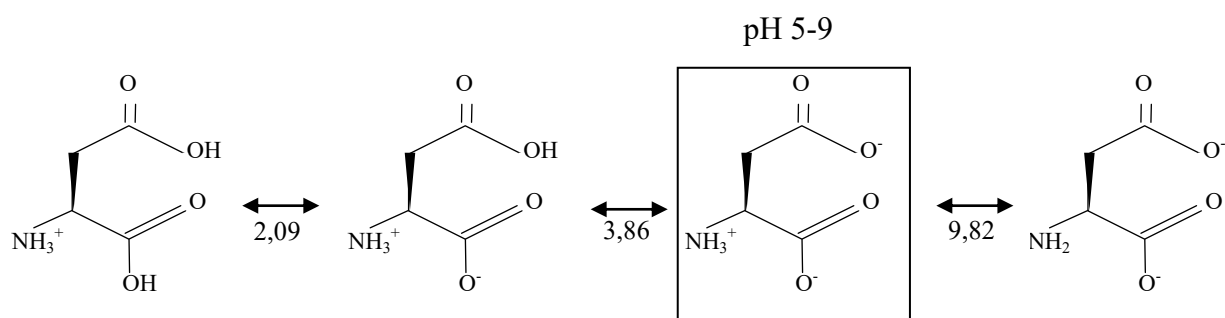
Phenylalanin (Phe) je zástupcem nepolárních (hydrofobních) aminokyselin. Jeho součástí je aromatický (heterocyklický) postranní řetězec. Na rozdíl od Arg, který je pro člověka poloesenciální, je Phe zcela esenciální.



Obr. 7 Formy Phe v závislosti na pH prostředí s vyznačenými hodnotami disociačních konstant, v rámečku vyznačena forma AMK při experimentálních podmínkách zvolených v této studii (upraveno podle: Čermáková a kol., 2017)

Kyselina asparagová

Kyselina asparagová (Asp) je spolu s kyselinou glutamovou (Glu) zástupcem kyselých aminokyselin. Tuto vlastnost jí udělují dvě karboxylové skupiny přítomné v postranním řetězci (jedná se o monoaminodikarboxylovou kyselinu), jinými slovy jde o látku polární (hydrofilní).



Obr. 8 Formy Asp v závislosti na pH prostředí s vyznačenými hodnotami disociačních konstant, v rámečku vyznačena forma AMK při experimentálních podmínkách zvolených v této studii (upraveno podle: Čermáková a kol., 2017)

Tab. 2 Základní charakteristiky vybraných aminokyselin (upraveno podle Vodrážka, 2007)

AMK	Sumární vzorec	Strukturní vzorec	MH (Da)	pI	Funkční skupiny pK _a	Vlastnosti	Rozpuštěnost (mg/100ml)
Arg	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂		174,20	10,76	guanidylová (pK _a = 12,48) α-COOH (pK _a = 2,17) α-NH ₂ (pK _a = 9,04)	bazický	14,87
Phe	C ₉ H ₁₁ NO ₂		165,19	5,48	α-COOH (pK _a = 1,83) α-NH ₂ (pK _a = 9,13)	nepolární hydrofobní	2,69
Asp	C ₄ H ₇ NO ₄		133,10	2,98	α-COOH (pK _a = 2,09) β-COOH (pK _a = 3,86) α-NH ₂ (pK _a = 9,82)	kyselé hydrofilní	0,45

3.2.2 Rozpuštěný organický uhlík

Koncentrace dané AMK ve vzorku byla po přefiltrování vzorku přes membránový filtr 0,22 mm (Milipore, USA) měřena pomocí analyzátoru celkového organického uhlíku Schimadzu TOC-V_{CPH} (Schimadzu Corporation, Japonsko) s autosamplerem (ASI-V, Schimadzu, Japonsko)

a vyjadřována jako koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC - Dissolved Organic Carbon). Pro měření byla použita diferenční metoda TC-IC, která DOC stanovuje jako rozdíl celkového organického uhlíku (TC - Total Carbon) a anorganického uhlíku (IC - Inorganic Carbon). Přístroj byl kalibrován pomocí hydrogenftalátu sodného (standard TC) a hydrogenuhličitanu sodného a uhličitanu sodného (standards IC) v rozsahu koncentrací 1 - 30 mg·l⁻¹. Každý vzorek byl stanovován třikrát s relativní chybou měření menší než 2 %. Jako kontrolní vzorky byly použity standardy TC a IC o koncentraci 5 mg·l⁻¹.

3.2.3 Adsorpční experimenty

3.2.3.1 Rovnovážné vsádkové experimenty

Za účelem zjištění vlivu vlastností roztoku (pH a teploty) byly s vybranými aminokyselinami provedeny rovnovážné vsádkové experimenty. Jednotlivé roztoky aminokyselin o objemu 250 ml a koncentraci 5 - 300 mg·l⁻¹ DOC byly připraveny ředěním zásobních roztoků o koncentraci 500 mg·l⁻¹ demineralizovanou vodou s upravenou alkalinitou na hodnotu 1,5 mmol·l⁻¹ pomocí 0,125 M NaHCO₃ (tato hodnota odpovídá hodnotě alkalinity reálně dosahované v přírodních vodách). Výchozí hodnota pH roztoků byla upravena pomocí 0,1 M a 3 M HCl a 0,1 M a 3 M NaOH na hodnoty pH 5, 7 a 9. K takto připraveným vzorkům bylo přidáno 100 mg GAC FTL830 a po dobu 48 hodin byly vzorky míchány v uzavřených borosilikátových lahvích (Simax, ČR) magnetickým míchadlem (Heidolph Hei TEC, Německo) rychlostí 130 ot./min při teplotě 14 °C, 18 °C a 25 °C do ustálení rovnováhy. Po skončení experimentů byly vzorky za účelem odstranění částic GAC přefiltrovány přes membránový filtr 0,22 μm (Milipore, USA) a podrobeny měření zbytkové koncentrace aminokyselin jako obsahu DOC pomocí analyzátoru TOC-V_{CPH} (Schimadzu Corporation, Japonsko). Ke všem testovaným roztokům byly provedeny a zanalyzovány i slepé vzorky bez přídavku GAC.

Výsledné množství adsorbované aminokyseliny na jednotku hmotnosti GAC bylo vypočteno dle rovnice (19):

$$q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{m} \quad (19)$$

kde q_e je množství adsorbátu adsorbovaného na jednotku hmotnosti adsorbentu v rovnováze [mg·g⁻¹], C_o a C_e označují počáteční a rovnovážnou koncentraci adsorbátu v roztoku [mg·l⁻¹], V je objem roztoku [l] a m je hmotnost adsorbentu [g].

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Výsledky charakterizace adsorbentu

4.1.1 Výsledky analýzy povrchu aktivního uhlí a velikostní distribuce pórů

Pro výzkum vlivu teploty na adsorpci AMK bylo použito detailně charakterizované uhlí FTL830, které bylo použito i v předchozích studiích (Krsová, 2013; Kopecká a kol., 2014; Čermáková a kol., 2017). Hodnoty strukturních vlastností použitého GAC jako jsou specifický povrch BET (S_{BET}), povrch mezopórů (S_{mezo}), celkový objem pórů (V_{total}), objem mikropórů (V_{mikro}), mikroporozita ($V_{\text{mikro}}/V_{\text{total}}$) a hodnota nulového náboje (pH_{NBN}) byly přeměřeny a jsou společně s hodnotami dalších v minulosti používaných adsorbentů přehledně uvedeny v tab. 3. Jak bylo očekáváno, vzorky si odpovídají téměř ve všech vlastnostech. Zjištěný rozdíl v hodnotě pH_{NBN} (8,6 vs. 6,98) byl pravděpodobně dán tím, že výrobce adsorbentu poskytl jinou šarži výrobku, navíc pH_{NBN} bylo stanovováno jinou metodou.

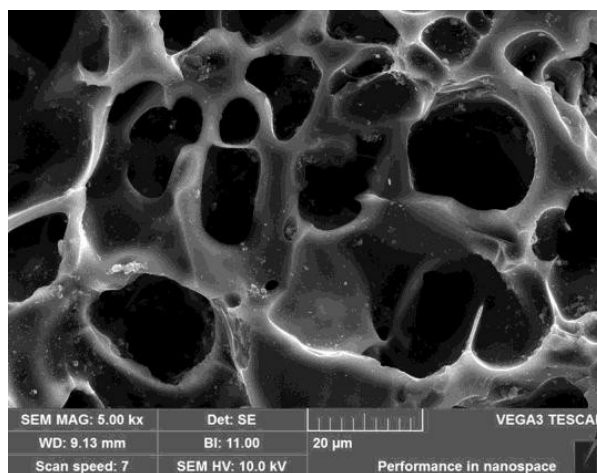
Tab. 3 Vlastnosti různých GAC: Hnat'uková a kol. (2011)^{a)}, Kopecká a kol. (2014)^{b)}, tato studie^{c)}

typ GAC		FTL830 ^{b) c)}	F400 ^{a)}	PIC 12x40 ^{b)}	N1240 ^{a)}
Základní charakteristika adsorbátu					
výrobní surovina		uhlí	uhlí	rostlinný materiál	uhlí
aktivační činidlo		vodní pára	vodní pára	H ₃ PO ₄	vodní pára
forma		granulovaná	granulovaná	granulovaná	granulovaná
Strukturní vlastosti adsorbátu					
specifický povrch	$S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	1039 ^{b)} 1036 ^{c)}	1025	1667	1110
mezopórů	$S_{\text{mezo}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	421 ^{b)} 419 ^{c)}	416	769	536
celk. objem pórů	$V_{\text{total}} [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$	0,63 ^{b)} 0,61 ^{c)}	0,59	1,20	0,7
objem mikropórů	$V_{\text{mikro}} [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$	0,30 ^{b)} 0,29 ^{c)}	0,30	0,45	0,29
mikroporozita	$V_{\text{mikro}}/V_{\text{total}} (\%)$	47 ^{b) c)}	50	37	41
nulový bod náboje	pH_{NBN}	8,6 ^{b)} 6,98 ^{c)}	6,7	3,5	5,5

Pro měření pH_{NBN} ve studii Hnat'uková a kol. (2011) byla použita metoda podle Bjelopavlic a kol. (1999), v této DP a ve studii Kopecká a kol. (2014) byla při titraci GAC použita metoda podle Álvarez-Merino a kol. (2008).

Z hodnot uvedených v Tab. 3 vyplývá, že vzorky vyrobené ze stejného materiálu (uhlí) a aktivované stejným způsobem (vodní pára) mají obdobné texturní vlastnosti. Naopak vzorek vyrobený z rostlinného materiálu a aktivovaný chemicky, má výrazně odlišné vlastnosti a to jak z hlediska S_{BET} , tak i povrchového náboje. Aktivní uhlí vyrobené z rostlinného materiálu zpravidla dosahuje výrazně vyšších hodnot S_{BET} a V_{total} , než AC vyrobené z uhlí. Podobných

texturních vlastností jako FTL830, F400 a N1240 bylo dosaženo i ve studii Schreiber a kol. (2005), kde bylo pro adsorpci DOM použito AC Filtrasorb 300. Naopak ve studii Liu a kol. (2013), která zkoumala vliv teploty karbonizace, rychlosti, poměru a teploty chemické aktivace pomocí hydroxidu draselného (KOH), připravili z rostlinného materiálu (zimolezu prorůstavého - *Spartina alterniflora*) AC s ještě vyššími hodnotami S_{BET} ($2825 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), S_{mezo} ($1227 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) V_{total} ($1,374 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), V_{mikro} ($1,192 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) než jakých dosahoval PIC 12x40. Takto připravené AC vykazovalo vysokou adsorpční účinnost pro p-nitroanilín. Autoři studie Djilani a kol. (2015) pro účely výzkumu adsorpce barviv připravili AC z datlových pecek aktivovaných chemicky ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$). Účinnost takto připraveného AC pak porovnávali s běžným, komerčně dostupným AC. Bylo zjištěno, že AC připravené z datlových pecek má velmi podobné strukturní vlastnosti a dosahovalo tedy i podobných účinností. Autoři došli k závěru, že takto připravené AC může být vhodnou náhradou komerčního AC při odstraňování barviv z roztoku.



Obr. 9 Snímek vnější povrchové struktury GAC FTL830 pořízený skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM) Vega 3 (Tescan, ČR) na ÚH AV ČR, v. v. i. (převzato z Kopecká a kol., 2014)

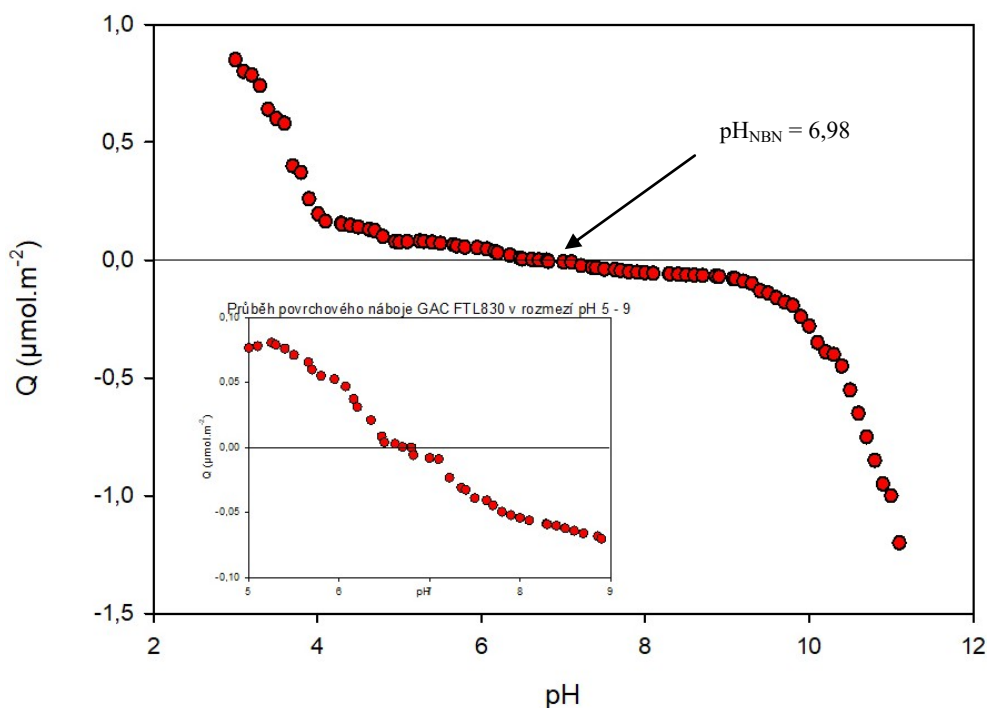
4.1.2 Výsledky stanovení povrchového náboje aktivního uhlí

Povrchový náboj adsorbentu má důležitou roli v procesu adsorpce a to zejména při adsorpci elektrostaticky nabitých molekul. Vlivem pH roztoku se totiž jeho hodnota mění, což ovlivňuje probíhající interakce uplatňující se za daných podmínek při adsorpci (Bjelopavlic a kol., 1999; Moreno-Castilla, 2004; Newcombe, 2006).

Studie Álvarez-Merino a kol. (2008) se zabývala vlivem teploty na velikost a průběh náboje AC v rozmezí 15 - 45 °C. Bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou roste velikost záporného náboje a lze pozorovat velmi mírný pokles hodnot pH_{NBN} . Vzhledem k tomu, že rozdíl hodnot pH_{NBN} ve zkoumaném rozsahu teplot byl pouhých 0,46, považují autoři studie vliv teploty na

hodnotu pH_{NBN} za zanedbatelnou. Z tohoto důvodu byla potenciometrická titrace v této diplomové práci prováděna pouze při teplotě 25 °C.

Grafické znázornění povrchového náboje GAC FTL830 v závislosti na pH roztoku je zobrazeno na obr. 10. Z výsledků potenciometrické titrace GAC při 25 °C vyplývá, že hodnota pH_{NBN} je 6,98. Při této hodnotě pH je tedy povrch GAC FTL830 elektroneutrální, respektive počet kladně nabitých a záporně nabitých funkčních skupin na povrchu je vyrovnaný. Při hodnotách $pH > pH_{NBN}$ je povrch GAC FTL830 záporně nabitý vlivem disociace kyselých funkčních skupin např. karboxylové, fenolové, laktolové. Naopak při $pH < pH_{NBN}$ nese GAC FTL830 na svém povrchu kladně nabitě funkční skupiny např.: ketonové, pyronové, chromenové (Bansal a Goyal, 2005; Knappe, 2006).



Obr. 10 Průběh povrchového náboje GAC FTL830 při 25 °C

Z grafu náboje GAC FTL830 je patrné, že za experimentálních podmínek pH 5 - 9 se povrchový náboj AC pohybuje v rozsahu 0,07 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ až -0,07 $\mu\text{mol.m}^{-2}$. Ve zkoumaném rozsahu pH při titraci (pH 3 - 11) se pak náboj pohybuje v rozsahu 0,85 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ až -1,2 $\mu\text{mol.m}^{-2}$. Hodnota pH, při kterém je povrch GAC elektroneutrální nastává při pH 6,98. Při hodnotě $pH > pH_{NBN}$ převládá na povrchu GAC záporný náboj, naopak při $pH < pH_{NBN}$ je povrchový náboj kladný. Nad pH 10 GAC FTL830 vykazuje silný záporný náboj, rovněž při $pH < 4$ kladný náboj prudce roste. Ve srovnání s PIC 12x40, které bylo použito při adsorpci COM peptidů izolovaných ze sinice *Microcystis aeruginosa* ve studii Kopecká a kol. (2014), má GAC

FTL830 výrazně odlišný nejen průběh povrchového náboje, ale i jeho velikost. Při vysokých hodnotách pH GAC FTL830 nedosahuje tak velkého záporného náboje, naopak při nízkém pH je hodnota jeho kladného náboje více než 4x větší. Studie Hantůková a kol. (2011) se rovněž zabývala adsorpcí COM peptidů izolovaných ze sinice *Microcystis aeruginosa* a dále dvou herbicidů. V tomto případě bylo použito GAC F400, které v rozsahu pH 4-10 vykazovalo velmi podobný průběh i velikost náboje jako má GAC FTL830.

Jak už je uvedeno výše, stejné aktivní uhlí bylo použito i ve studii Čermáková a kol. (2017) při adsorpci AMK, kde však byla hodnota pH_{NBN} stanovena na 8,6. Velikost a průběh náboje byly srovnatelné. Bylo však zjištěno, že použité AC bylo jiné šarže, což může být příčinou rozdílu v jeho charakteristice. Vzhledem k tomu, že povrchový náboj GAC má na adsorpci zásadní vliv (CITACE), lze očekávat odlišné výsledky v účinnosti adsorpce.

4.2 Výsledky rovnovážných vsádkových experimentů

Za účelem zjištění vlivu teploty roztoku na účinnost adsorpce AMK na GAC FTL830 při pH 5, 7 a 9 byly provedeny rovnovážné vsádkové experimenty s modelovými látkami při různé teplotě (14 °C, 18 °C a 25 °C). Jako modelové látky byly vybrány aminokyseliny Arg, Phe a Asp, jenž mají odlišné funkční a strukturní vlastnosti a jejichž zastoupení v přírodních organických látkách produkovaných fytoplanktonem je dominantní, zejména u sinice *Microcystis aeruginosa* (Fang a kol., 2010). Výše zmíněné aminokyseliny jsou konvenční úpravou vody (koagulací) obtížně odstranitelné (Pivokonský a kol., 2012) a při hygienickém zabezpečení slouží jako prekursor DBPs (Trehý a kol., 1986; Hureiki a kol., 1994). Základní údaje o vybraných AMK jsou uvedeny v tab. 2 v kapitole 3.2.1 Aminokyseliny. Na základě těchto experimentů byly sestrojeny adsorpční izotermy, které jsou prezentovány dále.

Experimentální data byla modelována pomocí Freundlichova a Langmuirova modelu. Parametry obou modelů jsou shrnuty v tab. 4. Vzhledem k vyšším hodnotám koeficientu determinace (R^2) dosaženým zpravidla u Langmuirova modelu je patrné, že právě tento model lépe reprezentuje experimentální data. Z tohoto důvodu jsou experimentální data dále proložena pouze modelem adsorpční izotermy podle Langmuira.

Tab. 4 Parametry Langmuirova a Freundlichova modelu adsorpčních izoterm pro adsorpci Arg, Phe a Asp na FTL830 při pH 5, 7 a 9 při teplotách 14 °C, 18 °C a 25 °C

AMK	Podmínky (teplota a hodnota pH)		Langmuir			Freundlich		
			a_m	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2
Arg	25 °C	pH5	22,88	0,02	0,98	0,74	1,60	0,96
		pH7	31,65	0,02	0,95	1,82	1,82	0,95
		pH9	80,00	0,01	0,94	1,23	1,41	0,99
	18 °C	pH5	16,78	0,02	0,93	0,42	1,44	0,93
		pH7	46,30	0,01	0,95	0,70	1,34	0,98
		pH9	48,78	0,03	0,99	2,47	1,72	0,90
	14 °C	pH5	8,70	0,03	0,96	1,10	2,70	0,92
		pH7	38,61	0,01	0,91	0,80	1,38	0,92
		pH9	35,59	0,03	0,97	2,12	1,81	0,83
Phe	25 °C	pH5	153,86	0,06	0,97	17,07	2,18	0,74
		pH7	131,58	0,09	0,99	19,50	2,49	0,91
		pH9	163,93	0,03	0,99	11,32	1,90	0,92
	18 °C	pH5	125,00	0,07	0,99	16,52	2,42	0,95
		pH7	120,48	0,07	0,99	15,22	2,36	0,94
		pH9	120,48	0,06	0,99	15,92	2,48	0,94
	14 °C	pH5	98,04	0,05	0,99	9,62	2,18	0,94
		pH7	98,04	0,04	0,97	6,92	1,84	0,81
		pH9	113,64	0,03	0,98	6,57	1,81	0,96
Asp	25 °C	pH5	46,96	0,02	0,91	5,06	2,68	0,96
		pH7	30,49	0,07	0,98	9,25	4,53	0,96
		pH9	27,03	0,07	0,99	8,38	4,56	0,98
	18 °C	pH5	46,95	0,02	0,94	5,61	2,72	0,93
		pH7	43,67	0,03	0,97	3,34	2,10	0,87
		pH9	42,92	0,02	0,98	2,45	1,91	0,92
	14 °C	pH5	59,52	0,01	0,94	1,18	1,39	0,96
		pH7	48,54	0,01	0,91	2,31	1,93	0,96
		pH9	33,00	0,02	0,97	1,25	1,68	0,97

a_m [mg·g⁻¹] a K_f [(mg·g⁻¹) (l·mg⁻¹) ^{$\frac{1}{n}$}] jsou parametry, které vyjadřují adsorpční kapacitu AC, b [l·mg⁻¹] a n [-] jsou konstanty, které udávají afinitu povrchu a heterogenitu distribuce energetických míst na povrchu AC, R [-] je koeficient determinace.

V případě Phe je jednoznačná nejlepší korelace dat s Langmuirovým modelem adsorpční izoterm. Vysokých korelačních koeficientů bylo dosaženo i u zbývajících AMK. Parametry a_m a K_f odpovídají povrchové koncentraci adsorbovaných molekul při jejich úplném pokrytí GAC monovrstvou (Kopecká a kol., 2014). Nejvyšších hodnot dosahují u Phe. Je tedy patrné, že ve srovnání s ostatními zkoumanými AMK se Phe adsorboval nejvíce. O něco méně se adsorbovala Asp a nejmenšího odstranění bylo dosaženo při adsorpci Arg. Nízké hodnoty parametru b značí primární obsazování větších pórů (makropórů a mezopórů), které mají nižší energii (Campinas a Rosa, 2006). Obdobně tomu je u všech testovaných AMK. V případě parametru $1/n$, který

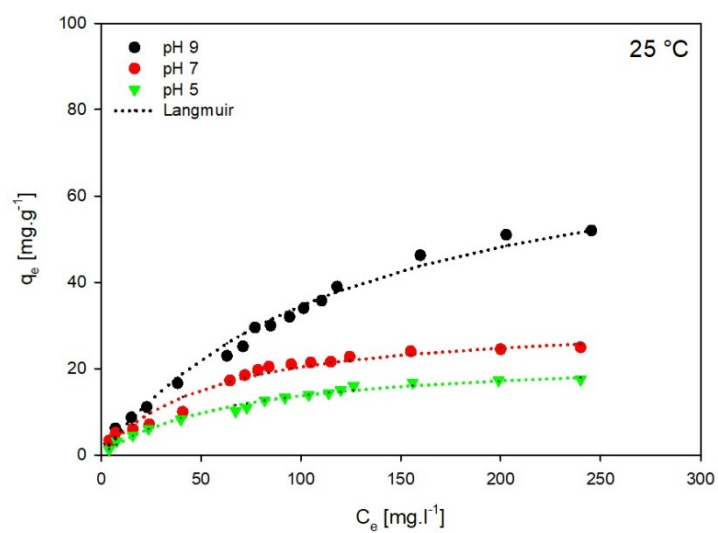
vypovídá rovněž jako parametr b o adsorpční síle, lze konstatovat, že nejslabší adsorpční vazby se vyskytují v případě Asp. Silnější vazby se vyskytují při adsorpci Arg. U Phe rovněž jako u Asp jsou adsorpční vazby poměrně slabé (Snoeyink a Summers, 1999). U Phe je to pravděpodobně způsobeno tím, že se zde uplatňují i jiné než přímé interakce mezi molekulami Phe a povrchem GAC např. interakce mezi jednotlivými molekulami Phe (Snoeyink a Summers, 1999; Ho a kol., 2011; Zhang a kol., 2011). Phenylalanin je aminokyselina s hydrofobním charakterem. Je pro ni typické, že se snaží minimalizovat svůj kontakt s molekulami vody, může tak docházet k reorientaci molekul hydrofobními částmi k sobě, a tím k tvorbě větších asociátů, které jsou schopny se adsorbovat na povrch GAC pomocí přitažlivých elektrostatických interakcí. Tento efekt nastává především při vyšších koncentracích Phe. Popřípadě může docházet i k vazbě Phe na povrch GAC pomocí přímé hydrofobní vazby (Titus a kol., 2003; Clark a kol., 2012). V případě Asp, vzhledem k hydrofilní povaze této AMK, nejspíš dochází k interakcím mezi molekulami Asp a vody. Jak již bylo zmíněno, nejmenších hodnot parametru $1/n$ bylo dosaženo u Arg. Arginin se tedy na povrch GAC váže ze zkoumaných AMK nejpevněji a pravděpodobně nedochází k interakcím mezi molekulami AMK, ale hlavní roli hrají elektrostatické interakce mezi molekulami Arg a povrchem GAC. Podle výše zmíněných skutečností a dostupné literatury (Tanaka a kol., 1987; Titus a kol., 2003; O'Connor a kol., 2006; Gao a kol., 2008; Clark a kol., 2012) lze konstatovat, že dominantním mechanismem adsorpce AMK z vodného roztoku jsou elektrostatické interakce a v případě hydrofobních molekul i hydrofobní efekt.

Výše zmíněná fakta jsou založena na porovnání dvou nejběžněji používaných modelů adsorpčních izoterem. Aplikace Langmuirovy adsorpční izotermy naznačuje, že adsorpce AMK je monovrstevná, molekuly adsorbátu jsou rovnoměrně rozloženy na povrchu AC a nijak se neovlivňují ani nemigrují (Langmuir, 1917). Jak je již popsáno v kap. 2.1.5 Adsorpční izotermy, studie Giles a kol. (1960) dále rozděluje adsorpční izotermu L (Langmuirův typ) na 4 podskupiny. V případě zkoumaných AMK v této práci se jedná o podskupinu 2 pro Arg (Obr. 10 a 11) a podskupinu 4 pro Phe (Obr. 12 a 13) a Asp (Obr. 14 a 15). Podskupina L2 je typickým vyjádřením Langmuirovy adsorpční izotermy, na rozdíl od ostatních podskupin je její průběh hladký. Podskupina L4 tvarem připomíná skupinu S (Sigmoidální). V jejím průběhu se objevuje vlna. Ta je v experimentálních datech zřetelná při počátečních koncentracích $> 50 \text{ mg.g}^{-1}$.

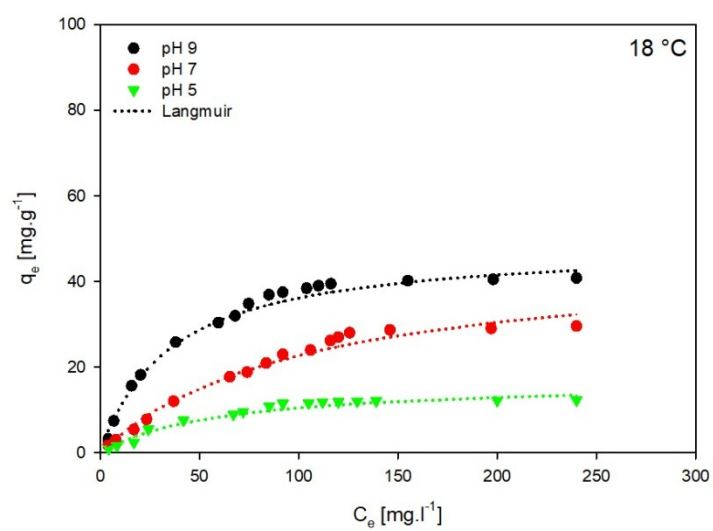
Arginin

Na Obr. 11 a 12 jsou znázorněna experimentální a modelová data rovnovážných vsádkových experimentů Arg na FTL830. Na obr. 11 jsou data zobrazena v závislosti na pH roztoku a na obr. 12 jsou data pro názornost porovnání naměřených hodnot zobrazena v závislosti na teplotě.

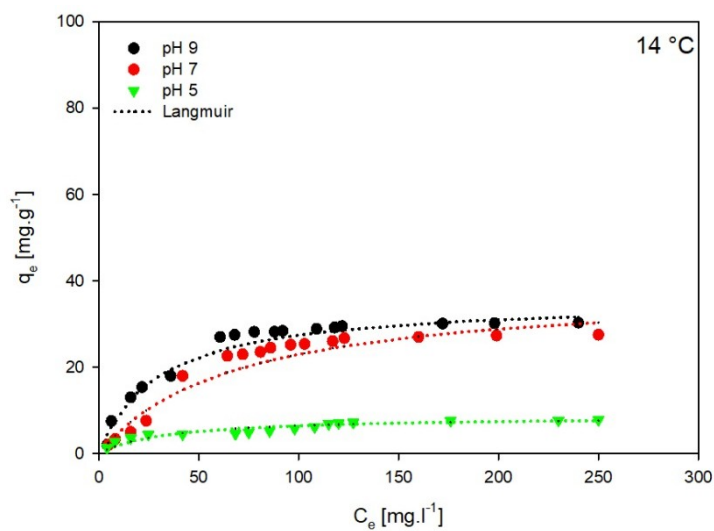
a)



b)

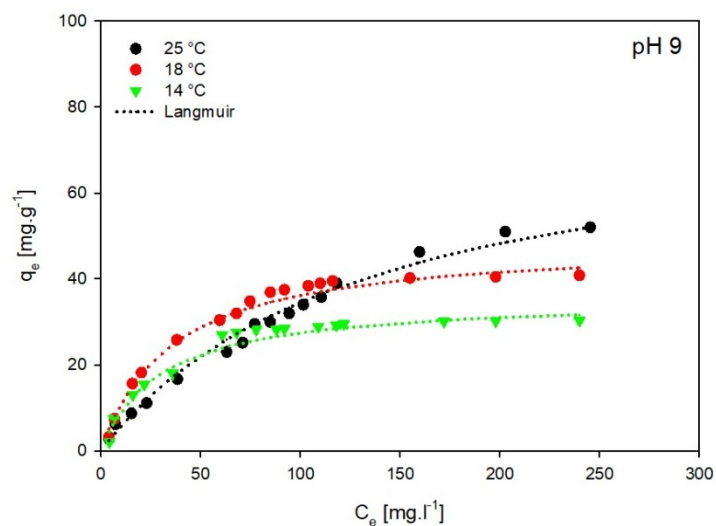


c)

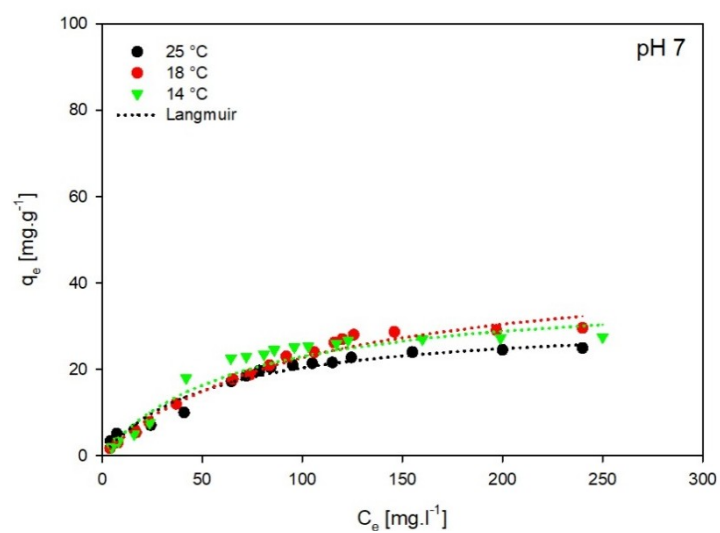


Obr. 11 Adsorpční izotermie Arg při hodnotách pH 5, 7 a 9 a teplotách a) 25 °C, b) 18 °C a c) 14 °C na FTL830

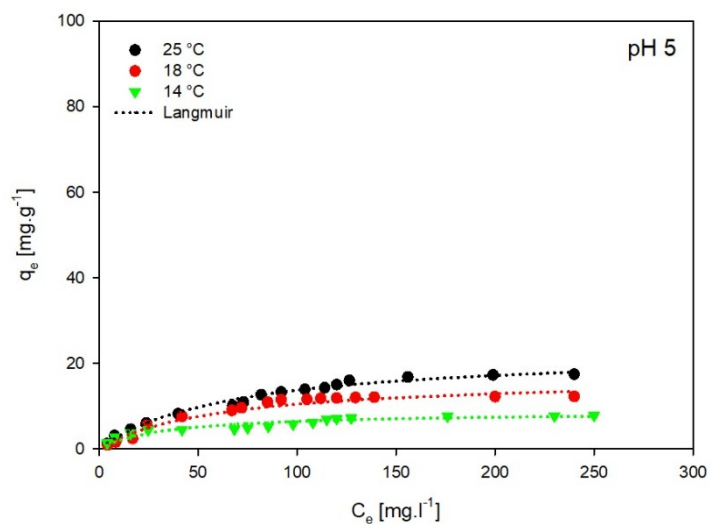
a)



b)



c)



Obr. 12 Adsorpční izotermie Arg při teplotách 14 °C, 18 °C a 25 °C při hodnotách pH a) 9, b) 7 a c) 5 na FTL830

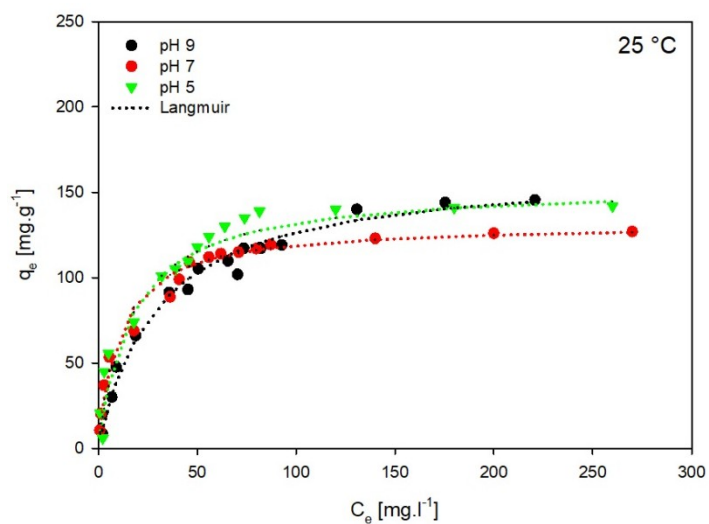
Z obou zobrazení jasně plyne, že největší adsorpční účinnosti bylo dosaženo při pH 9 a teplotě 25 °C ($q_e = 52 \text{ mg.g}^{-1}$). Naopak nejmenší účinnosti bylo dosaženo při hodnotě pH 5 a teplotě 14 °C ($q_e = 7,8 \text{ mg.g}^{-1}$). Při pH 9 jsou funkční skupiny přítomné na povrchu AC nabitý záporně, naopak Arg je při této hodnotě pH pozitivně nabitý, a tak dochází k přitažlivým elektrostatickým interakcím, které adsorpci podporují. S poklesem hodnoty pH roztoku dochází ke snižování záporného náboje na AC a postupně převáží kladného náboje při $\text{pH} < \text{pH}_{\text{NBN}} = 6,98$. Náboj Arg zůstává za těchto podmínek kladný, a tím dochází ke vzniku odpuzivých elektrostatických interakcí, které vedou ke snížení účinnosti adsorpce. Vliv teploty je v tomto případě velmi malý, zejména při nízkých koncentracích. Obdobné výsledky a dominantní vliv elektrostatických interakcí potvrdila i studie O'Connor a kol. (2006), která zkoumala vliv pH a IS při adsorpci lysinu, bazické AMK, která je svými vlastnostmi velmi podobná Arg. Zhodnocením adsorpčních experimentů provedených při různé teplotě bylo zjištěno, že v případě adsorpce Arg na FTL830 má teplota roztoku na jeho odstranění menší vliv než hodnota jeho pH. Malý vliv teploty byl popsán i ve studii Sebben a Pendleton (2015) v případě adsorpce lysinu. Výraznější ovlivnění adsorpce se projevilo jen při relativně vysoké teplotě 37 °C, kdy adsorpce znatelně poklesla. Výraznější ovlivnění adsorpce se projevilo jen při relativně vysoké teplotě 37 °C, kdy adsorpce znatelně poklesla. To lze vysvětlit tím, že při vyšší teplotě dochází k porušení struktury vody (Shafei a kol., 2001), což může vést k interakcím mezi přítomnými OH⁻ ionty a kladně nabitými molekulami Arg, či kompetici H⁺ iontů a molekul Arg o adsorpční místa (Silvério a kol., 2007). Nicméně teplota 25 °C není tak velká, aby docházelo ke změnám struktury vody, následné kompetici a poklesu adsorpce, jak již bylo popsáno výše. Podle studie Liu a kol. (2007) je vliv teploty na adsorpci Arg závislý i na počáteční koncentraci látky v roztoku. To se potvrdilo i v této práci, protože s rostoucí počáteční koncentrací Arg se vliv teploty projevoval více a to zejména při pH 9, kdy je adsorpce podporována právě přitažlivými elektrostatickými interakcemi. Vyšší teplota roztoku za těchto podmínek pravděpodobně zvyšuje rychlost difúze molekul, které snáze pronikají do vnitřní struktury AC, kde se mohou adsorbovat (Al-Degs a kol., 2009; Li a kol., 2009). Rovněž je zvýšením teploty snižována viskozita roztoku, což opět vede ke zvýšení mobility molekul adsorbátu a jejich snadnější prostupnosti do struktury AC (Halif a kol., 2007). Některé zdroje dokonce uvádějí, že zvýšení teploty může vést k navýšení porozity a celkového objemu pórů adsorbentu, nebo zvýšení počtu aktivních míst pro adsorpci (Al-Degs a kol., 2008; Tan a kol., 2009). Zvýšení teploty při nízkých hodnotách pH, i přes vysoké koncentrace, nevede k výraznějšímu posílení adsorpce, protože vliv odpuzivých elektrostatických interakcí je nejspíš výraznější, než je vliv teploty. Podobných účinností odstranění Arg z roztoku bylo dosaženo i ve studii Čermáková a kol. (2017), kde byla porovnávána účinnost dvou odlišných AC (Picabiol 12x40 a Filtrasorb

TL 830) a studován vliv pH a iontové síly roztoku na adsorpci vybraných AMK. Vliv teploty zde nebyl zkoumán, experimenty probíhaly za laboratorní teploty. Silnou závislost adsorpce Arg na hodnotě pH popisuje i studie Gao a kol. (2008), která se zabývala adsorpcí několika AMK na různých mezoporezních adsorbentech. Studie Liu a kol. (2007) se zabývala adsorpcí Arg na celulózu obsahující sulfonovou skupinu. Ta, jak se ukázalo, měla výrazný vliv na adsorpci Arg. Autoři se dále zabývali nejen vlivem pH, ale i teploty roztoku. Vzhledem k přítomnosti sulfonové skupiny bylo zjištěno, že vliv pH roztoku při adsorpci Arg na celulózu je v rozsahu pH 2 - 9 v podstatě zanedbatelný. Mimo tento rozsah je pak adsorpce podporována s nižší hodnotou pH, což je opačný výsledek než při adsorpci Arg na FTL830. To je pravděpodobně způsobeno výrazně odlišnými vlastnostmi použitého adsorbentu. Vliv teploty byl ve studii Liu a kol. (2007) zkoumán v rozsahu 30 – 50 °C a z výsledků vyplývá, že proces adsorpce je endotermické povahy, tedy, že s rostoucí teplotou se zvyšuje účinnost adsorpce. Obdobný trend lze pozorovat u dat v této DP. Výjimkou jsou hodnoty při pH 7, kde se podle grafického znázornění (Obr. 12 b) jedná o exotermní charakter adsorpce, respektive účinnost adsorpce se s rostoucí teplotou snižuje. Endotermická povaha adsorpce ve studii Liu a kol. (2007) byla vysvětlena tím, že vyšší teplota roztoku podporuje difúzi adsorbátu do pórů adsorbentu. Autoři této studie navíc uvádí, že vliv může mít i změna velikosti pórů adsorbentu, ke které působením vyšší teploty může docházet. Data byla rovněž modelována pomocí Langmuirovy izotermy, která i v tomto případě vykazovala vyšší korelační koeficient než Freundlichovým adsorpčním model. Z výše uvedených skutečností je zřejmé, že vliv teploty na adsorpci Arg byl prokázán a závisí nejen na koncentraci Arg a použitém adsorbentu, ale i na rozsahu zkoumaných teplot. Za stejných teplotních podmínek pak změna pH může ovlivnit charakter celého procesu.

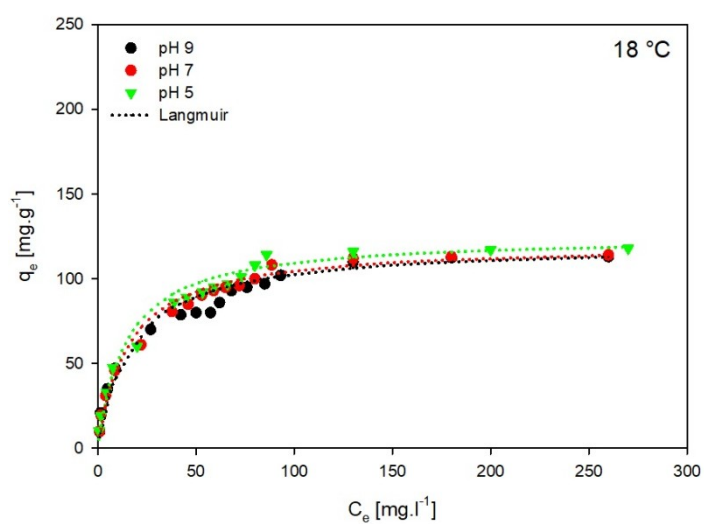
Phenylalanin

Na Obr. 13 a 14 jsou znázorněna experimentální a modelová data rovnovážných vsádkových experimentů Phe na FTL830. V případě obr. 13 jsou data zobrazena v závislosti na pH roztoku a na obr. 14 jsou data pro názornost porovnání naměřených hodnot zobrazena v závislosti na teplotě.

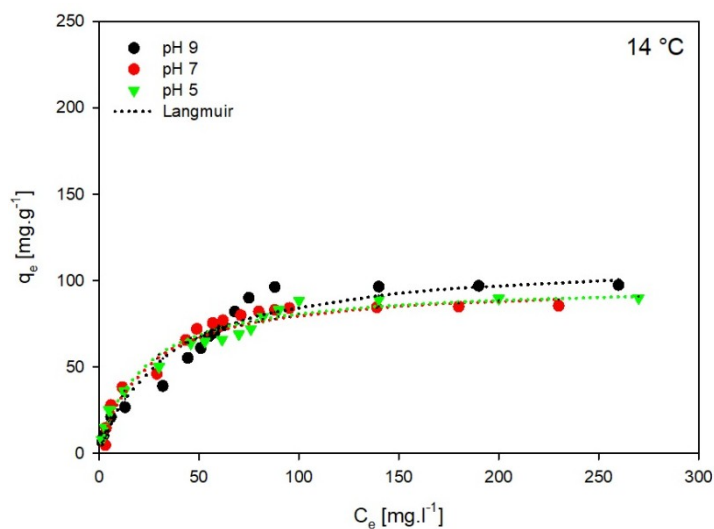
a)



b)

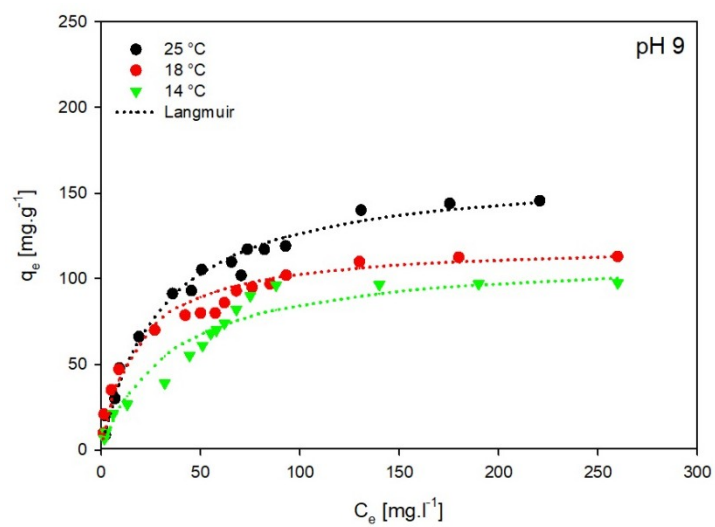


c)

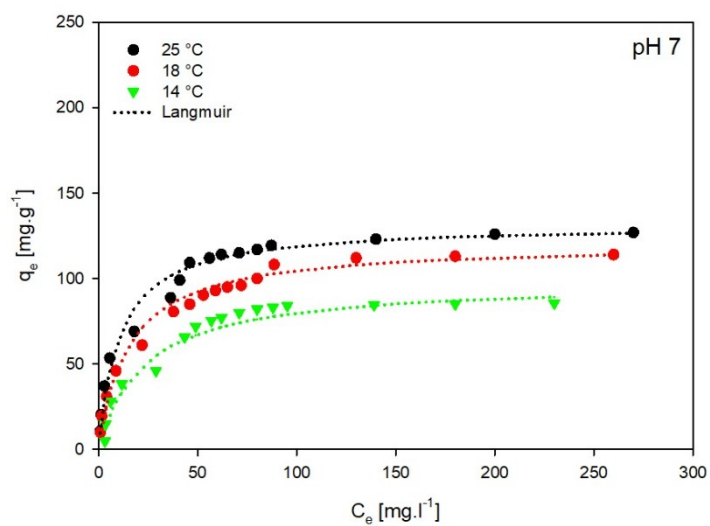


Obr. 13 Adsorpční izotermie Phe při hodnotách pH 5, 7 a 9 a teplotách a) 25 °C, b) 18 °C a c) 14 °C na FTL830

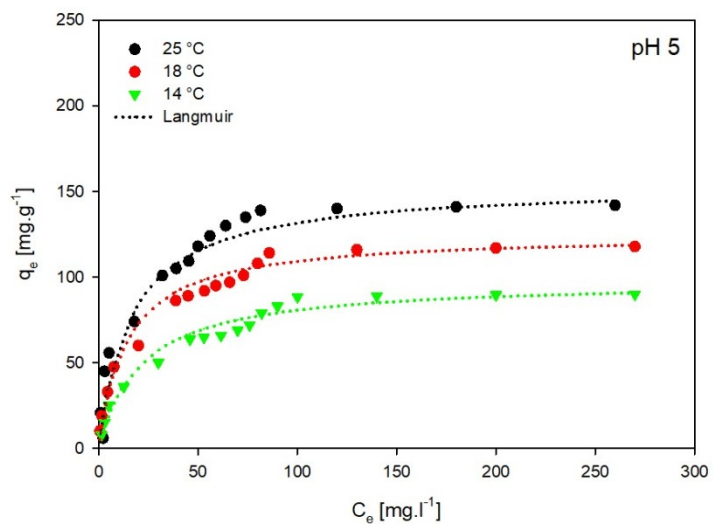
a)



b)



c)



Obr. 14 Adsorpční izotermy Phe při teplotách 14 °C, 18 °C a 25 °C při hodnotách pH a) 9, b) 7 a c) 5 na FTL830

Výsledky rovnovážných adsorpčních experimentů s Phe se výrazně liší od výsledků experimentů s Arg. Phenylalanin se za stejných experimentálních podmínek adsorboval při pH 9 2x více (při 25 °C $q_e = 145,5 \text{ mg.g}^{-1}$) a při pH 5 až 11x více (při 14 °C $q_e = 90 \text{ mg.g}^{-1}$) než Arg. U něj bylo při pH 9 a 25 °C dosaženo $q_e = 52 \text{ mg.g}^{-1}$ a při pH 5 a 14 °C $q_e = 7,8 \text{ mg.g}^{-1}$. Z grafů je patrné, že zde má teplota roztoku výrazně větší vliv, než hodnota jeho pH. S rostoucí teplotou se účinnost adsorpce zvyšuje. Charakter adsorpce tedy lze pokládat za endotermní. Vysvětlením může být fakt, že vyšší teplota dodá molekulám Phe větší kinetickou energii, což vede ke zvýšení jejich difúze (Schreiber a kol., 2005) a molekuly tak mohou rychleji prostupovat do vnitřní struktury mikropórů AC (Fei-Peng a kol., 2012). Postranní řetězec AMK silně ovlivňuje její vlastnosti (Shafei a kol., 2001). V případě Phe se jedná o aromatické jádro, které tuto AMK činí silně hydrofobní. To znamená, že při každé hodnotě pH se Phe snaží minimalizovat kontakt s molekulami vody například změnou své konformace nebo adsorpcí z roztoku. Podle studie Rajesh a kol. (2009) právě aromatický kruh hraje důležitou roli v procesu adsorpce Phe, protože dochází k orientaci molekul paralelně k adsorbentu, což je energeticky výhodnější než jiné pozice. O této orientaci molekul Phe hovoří i studie Alves a kol. (2013). Při vyšší teplotě dochází k posílení hydrofobních interakcí mezi molekulami Phenylalaninem a dochází k jejich shlukování do větších asociátů, které se mohou navázat na povrch AC. Tím je na AC navázáno fakticky mnohem více molekul, než by vzhledem k počtu akčních center bylo možné očekávat (Schreiber a kol., 2005). Molekuly Phe ale nemusejí interagovat pomocí hydrofobních vazeb pouze samy se sebou, ale i přímo s povrchem AC (Alves a kol., 2013; Čermáková a kol., 2017). Jedná se o velmi důležitý mechanismus adsorpce této AMK. Podle studie Alves a kol. (2013) dále mohou adsorbované molekuly Phe interagovat s molekulami Phe ještě rozpuštěnými v roztoku prostřednictvím vodíkových můstků, což vede k dalšímu zvýšení účinnosti adsorpce. Přičemž i tyto interakce jsou podporovány s vyšší teplotou roztoku (Alves a kol., 2013). Z grafického znázornění je zejména při pH 5 a 25 °C (Obr. 14 c) na izotermě patrná vlna. Tento typ Langmuirovy adsorpční izotermy je podle Giles a kol. (1960) charakteristickým pro podskupinu 4. Vlna je nejspíš ovlivněna počáteční koncentrací adsorbátu, protože ji lze pozorovat i při ostatních experimentálních podmínkách pH a teploty a to vždy kolem $C_e \sim 50 \text{ mg.l}^{-1}$. Do stejné klasifikační skupiny byla adsorpční izoterma zařazena i ve studii Shafei a kol. (2001) v případě histidinu, který je svými vlastnosti velmi podobný Phe. Studie Scheufele a kol. (2016) tento jev vysvětluje měnícím se mechanismem adsorpce z monovrstevné na vícevrstevnou při vyšší počáteční koncentraci barviva ($C_e > 100 \text{ mg.l}^{-1}$). Vlny na adsorpčních izotermách lze najít i v dalších studiích (Huang a kol., 2007; He a kol., 2015), ale bližší vysvětlení tyto studie neposkytují. Podle studie Silvério a kol. (2007) vyšší počáteční koncentrace posunuje adsorpční rovnováhu ve prospěch adsorpce, tedy k vyšší účinnosti. To je opět vysvětleno hydrofobním

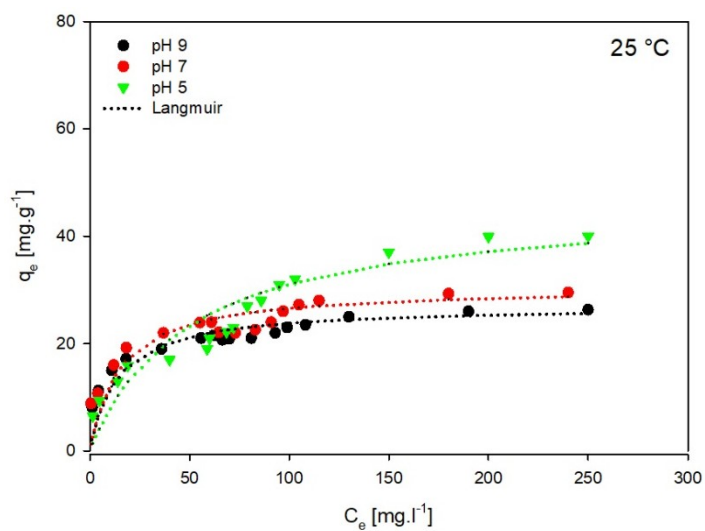
charakterem molekul, kdy při vyšší koncentraci Phe jsou aminové skupiny blíže u sebe a dochází k balení molekul Phe pomocí van der Waalsových sil. Při vyšší počáteční koncentraci navíc dochází k hydrofobním interakcím mezi jednotlivými molekulami Phe, jak již bylo popsáno výše, což podle autorů studie Shafei a kol. (2001) lze považovat za reakci podobnou dimerizaci. Celkově největší účinnosti adsorpce Phe bylo dosaženo při 25 °C (při pH 5 i 9 $q_e = 145,5 \text{ mg.g}^{-1}$), přičemž vliv pH je zde téměř zanedbatelný. Opačný výsledek publikovali autoři studie Belhamdi a kol. (2016). Z jejich experimentálních pokusů vyplývá, že hodnota pH roztoku je při adsorpci Phe na AC vyrobeném z datlových pecek zásadní. Takový rozdíl ve výsledcích je nejspíš způsoben použitým adsorbentem. Jak je uvedeno v kapitole 4.1.1 Výsledky analýzy povrchu aktivního uhlí a velikostní distribuce pórů, rozdílný výrobní materiál a aktivace mají výrazný vliv na vlastnosti adsorbentu. Z grafického zobrazení je dále vidět, že při 25 °C a pH 5 a 9 bylo dosaženo shodné účinnosti ($q_e = 145,5 \text{ mg.g}^{-1}$), při pH 7 byla účinnost adsorpce nepatrně nižší ($q_e = 127 \text{ mg.g}^{-1}$). Při 18 °C se vliv pH opět příliš neprojevuje hodnota q_e se při jednotlivých pH se pohybovala v rozsahu 113 - 117 mg.g^{-1} . Při 14 °C opět klesá účinnost adsorpce v porovnání s testy provedenými při 18 °C a 25 °C, přičemž při pH 9 bylo $q_e = 97,5 \text{ mg.g}^{-1}$ při pH 5 $q_e = 90 \text{ mg.g}^{-1}$ a při pH 7 $q_e = 85,5 \text{ mg.g}^{-1}$, což poukazuje na to, že vliv pH zde byl opět takřka zanedbatelný. Při hodnotě pH 5 je vliv teploty nejvýraznější. To může být způsobeno tím, že pH roztoku se blíží pI Phe ($pI = 5,48$). Podle studie Belhamdi a kol. (2016) je právě pH blízko hodnoty pI ideální pro adsorpci. Jak uvádí například Tseng a kol. (2009), pH roztoku navíc ovlivňuje i rozpustnost AMK, která by měla být nejnižší právě při hodnotě pI dané aminokyseliny. Při nižší rozpustnosti dochází ke zvýšení chemického potenciálu, a tím ke zvýšení účinnosti adsorpce (Bartel a kol., 1950). Maximální rovnovážná koncentrace adsorbovaného Phe byla při pH 5 a 25 °C $q_e = 145,5 \text{ mg.g}^{-1}$ (shodně s pH 9 a 25 °C). Srovnatelných účinností bylo dosaženo i ve studii Čermáková a kol. (2017). Adsorpci AMK včetně Phe se zabývala i studie Basiuk a kol. (1996), a to na křemičitý adsorbent v rozsahu 20 - 60 °C. Výsledky ukázaly na exotermní povahu adsorpce všech zkoumaných AMK. Naopak výsledky studie Fei-Peng a kol. (2012), ve které byly pro adsorpci této AMK použity kalcinované vrstevnaté hydroxidy v rozmezí teplot 40 - 80 °C, ukazují na endotermický charakter adsorpce. Vliv pH zde byl zkoumán v rozsahu pH 5 - 9. Bylo zjištěno, že nejvyšší účinnosti odstranění bylo v této studii dosaženo při pH 6,7, což je v rozporu se studiemi Belhamdi a kol. (2016) i daty v této DP. Autoři nejvyšší účinnosti odstranění při pH 6,7 odůvodňují tím, že při pH < 6,7, (blíže k pI) má Phe téměř nulový náboj a proto účinnost adsorpce se snižuje. Zároveň výrazný pokles účinnosti adsorpce nastává i při pH > 7, což na druhou stranu autoři vysvětlují tím, že dochází ke kontaminaci vzorku uhličitánem, který bude v důsledku vysoké afinity k adsorbentu bránit v adsorpci Phe. Odlišnost ve výsledcích však budou způsobeny i odlišnými

vlastnosti použitého adsorbentu. Stejně jako v případě výsledků v této DP i data ve studii Fei-Peng a kol. (2012) byla modelována Langmuirovou a Freundlichovou adsorpční izotermou, přičemž vyšších hodnot korelačního koeficientu bylo dosaženo pomocí Langmuirova modelu. To podle autorů může být důsledkem homogenního rozložení aktivních center na povrchu adsorbentu. Adsorpci Phe na vrstevnatých hydroxidech v rozmezí 25 - 37 °C se zabývala i studie Silvério a kol. (2007). Autoři této studie došli k závěru, že adsorpce Phe je naopak exotermního charakteru. To se však viditelně projevilo pouze tehdy, kdy byla uměle zvýšena iontová síla roztoku pomocí chloridu sodného (NaCl), která však vedla ke snížení účinnosti adsorpce Phe. Snížení účinnosti adsorpce při vyšší IS autoři vysvětlili hydrofobními vlastnostmi Phe, které činí adsorpci této AMK méně závislou na iontové síle, protože dominantním mechanismem adsorpce jsou hydrofobní interakce a nikoli elektrostatické. Bez zvýšení IS byl vliv teploty zcela zanedbatelný. Je však nutné dodat, že daný experiment byl prováděn při pH = 10, což je relativně extrémní prostředí, které podle výše zmíněných studií (Belhamdi a kol., 2016; Fei-Peng a kol., 2012) adsorpci Phe příliš nevyhovuje, proto vliv teploty za těchto podmínek nemusí být patrný. Vliv teploty byl zkoumán i ve studii Palit a Moulik (2001), kde byla pozornost soustředěna na histidin. Vliv teploty byl zkoumán v rozsahu 25 - 50 °C při pH 9,2. Bylo zjištěno, že charakter adsorpce His na grafitu se mění se vzrůstající teplotou roztoku z endotermické povahy na exotermickou. Stejně tak je tomu i při použití cholesterolu jako adsorbentu. Tento jev je vysvětlován kompeticí molekul AMK a vody a dvojí povahou cholesterolu – hydrofilní a hydrofobní částí. Jak již bylo řečeno, se vzrůstající teplotou jsou podporovány hydrofobní interakce, což vede ke zvýšení účinnosti adsorpce. Když však teplota v případě adsorpce histidinu na grafit či cholesterol vzroste příliš (40 °C) struktura molekul vody se rozpadá a dochází k poklesu účinnosti adsorpce.

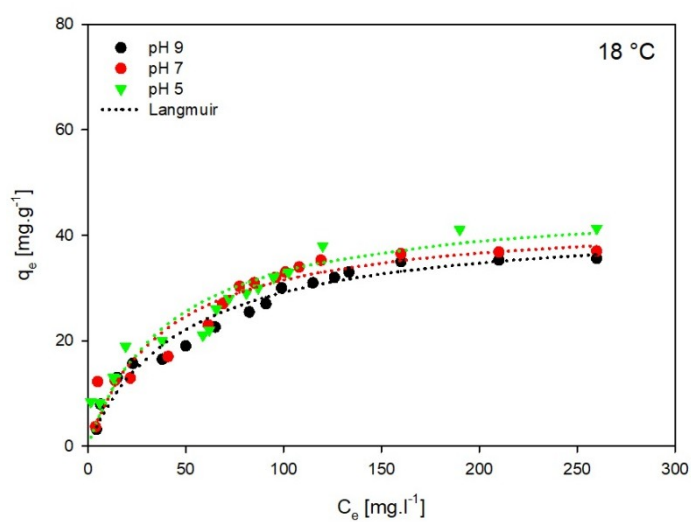
Kyselina asparagová

Na Obr. 15 a 16 jsou znázorněna experimentální a modelová data rovnovážných vsádkových experimentů Asp na FTL830. V případě obr. 15 jsou data zobrazena v závislosti na pH roztoku a na obr. 16 jsou data pro názornost porovnání naměřených hodnot zobrazena v závislosti na teplotě.

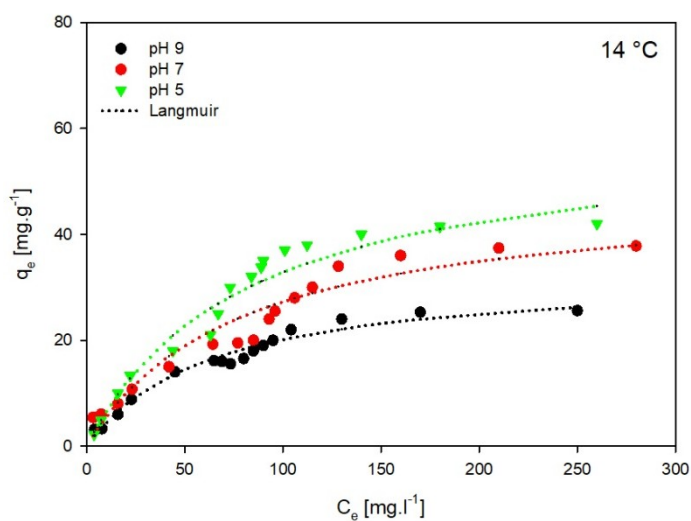
a)



b)

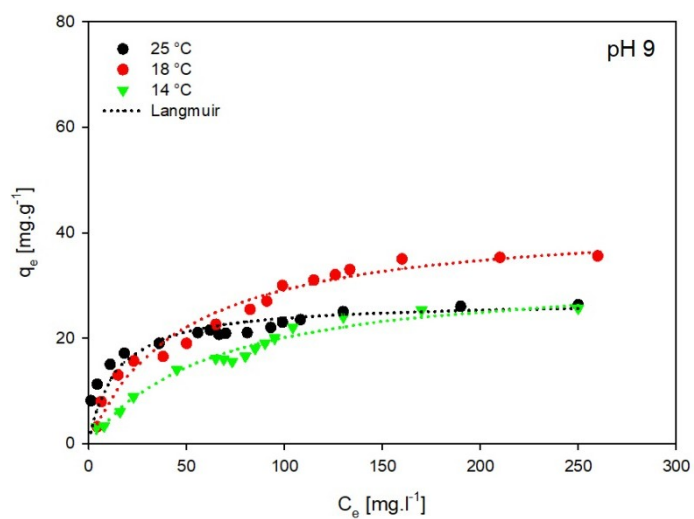


c)

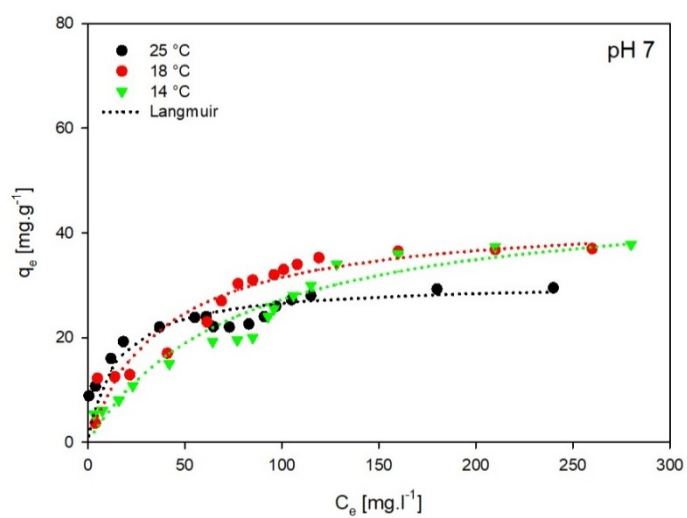


Obr. 15 Adsorpční izotermy Asp při hodnotách pH 5, 7 a 9 a teplotách a) 25 °C, b) 18 °C a c) 14 °C na FTL830

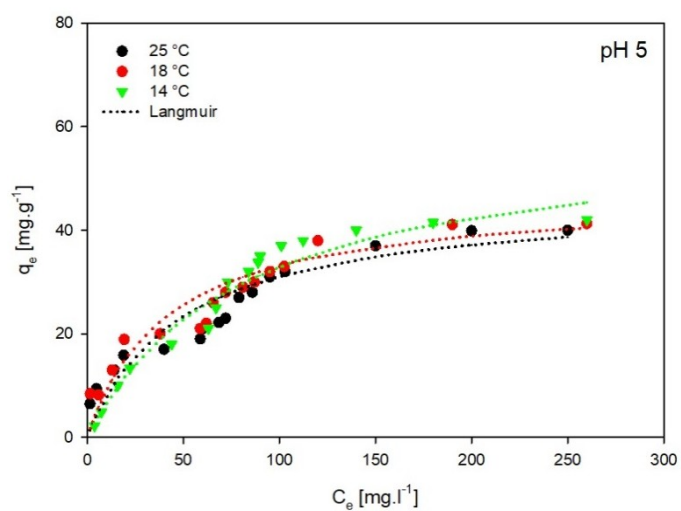
a)



b)



c)



Obr. 16 Adsorpční izotermny Asp při teplotách 14 °C, 18 °C a 25 °C při hodnotách pH a) 9, b) 7 a c) 5 na FTL830

Kyselina asparagová se svými vlastnostmi odlišuje od Arg i Phe. Jedná se o AMK s výrazně hydrofilní povahou, která tedy upřednostňuje interakce s molekulami vody před adsorpcí na AC (Čermáková a kol., 2017). Celkově se tato AMK na AC za daných experimentálních podmínek adsorbuje v mnohem menší míře (při 25 °C a pH 5 $q_e = 40,0 \text{ mg.g}^{-1}$ a při pH 9 $q_e = 26,3 \text{ mg.g}^{-1}$) než hydrofobní Phe (při 25 °C a pH 5 i 9 $q_e = 145,5 \text{ mg.g}^{-1}$) ale zároveň o něco více, než Arg za určitých podmínek (při 25 °C a pH 5 $q_e = 52 \text{ mg.g}^{-1}$ a pH 9 $q_e = 17,45 \text{ mg.g}^{-1}$). To je pravděpodobně dáno rozdílnou rozpustností jednotlivých AMK. Jak již bylo zmíněno při adsorpci Phe, při nižší rozpustnosti dochází ke zvýšení chemického potenciálu, a tím ke zvýšení účinnosti adsorpce (Bartel a kol., 1950). Přestože je Asp hydrofilní, její rozpustnost ve vodě (4 g.l^{-1}) je velmi nízká ve srovnání s Arg (148 g.l^{-1}), což zvyšuje její chemický potenciál, tedy ochotu se adsorbovat. Rozpustnost Phe (26 g.l^{-1}) je sice vyšší než u Asp, takže podle rozpustnosti by se Phe měl adsorbovat méně, ale zároveň je tato AMK silně hydrofobní a snaží se minimalizovat svůj kontakt s molekulami vody. To je důvod, proč adsorpce Asp probíhá s menší účinností než Phe, ale zároveň s větší účinností než Arg. Z grafického zobrazení je vidět, že vliv pH i teploty nemá na adsorpci Asp jednoznačný vliv. Nejvyšší účinnosti adsorpce bylo dosaženo při pH 5, přičemž při této hodnotě pH byl vliv teploty prakticky zanedbatelný (Obr. 16 c). Náboj FTL830 je při pH 5 kladný, naopak náboj Asp je při všech experimentálních podmínkách pH záporný. Právě při pH 5, se zde objevují přitažlivé elektrostatické interakce, které podporují účinnost adsorpce. Nicméně míra těchto přitažlivých elektrostatických interakcí je ve srovnání s hydrofilní povahou molekul Asp relativně malá, proto účinnost adsorpce při této hodnotě pH není výrazně větší, než při ostatních experimentálních hodnotách pH. Slabý vliv teploty na účinnost adsorpce byl pozorován při pH 9, kde nejvyšší účinnosti adsorpce bylo dosaženo při teplotě 18 °C ($q_e = 35,6 \text{ mg.g}^{-1}$). Při teplotách 25 °C a 14 °C při pH 9 bylo dosaženo stejné adsorpční kapacity ($q_e = 25,9 \text{ mg.g}^{-1}$), přestože při nižších koncentracích vykazuje adsorpční izoterma lehce odlišný průběh. Na tom se nejspíš opět podílí vliv koncentrace. Je pravděpodobné, že při vyšší počáteční koncentraci Asp dochází k obdobným interakcím prostřednictvím vodíkových můstků, jak bylo popsáno v případě adsorpce Phe. Tedy že jednotlivé molekuly Asp interagují samy se sebou, nebo že molekly navázané na povrch AC interagují s molekulami rozpuštěnými v roztoku. Oba případy vedou k posílení účinnosti adsorpce. Stejně jako u Phe má i adsorpční izoterma pro Asp podobný tvar odpovídající podskupině L4, s typickou vlnou (Giles a kol., 1960). Ta je nejvýraznější při 14 °C (Obr. 14 c). Maximální rovnovážná koncentrace adsorbované Asp (při pH 5 a 14 °C) byla $q_e = 42 \text{ mg.g}^{-1}$. To je vzhledem k silné hydrofilicitě Asp relativně hodně. Podobných, o něco nižších účinností, bylo dosaženo i ve studii Čermáková a kol. (2017). He a kol. (2015) zkoumali charakteristiky adsorpce Asp a kyseliny glutamové na šřavelan vápenatý. Adsorpční experimenty byly

provedeny při teplotě 37 °C v rozmezí pH 4 - 8. Obě zmíněné AMK jsou silně hydrofilní díky karboxylové skupině v postraním řetězci. Lze tedy očekávat, že jejich chování při adsorpci bude velmi podobné. To taky studie potvrdila. Obě AMK dosáhly maximální účinnosti adsorpce při pH 4. Přičemž se zvyšující se hodnotou pH, se účinnost adsorpce mírně snižovala. Stejný trend lze pozorovat i v této práci. Nepatrně vyšší účinnost adsorpce byla dosažena s klesající hodnotou pH. To lze podobně jako v případě adsorpce Phe vysvětlit faktem, že adsorpce je účinnější při pH blíží se hodnotě pI AMK (Belhamdi a kol., 2016). V případě Asp je $pI = 2,98$, což je výrazně nižší hodnota, než experimentální hodnoty pH roztoku, a tak tento vliv nemusí být tak výrazný. Při porovnání adsorpčních izoterem obou AMK ve studii He a kol. (2015), dosahovala Asp nepatrně vyšší odstranitelnosti. Což je v souladu s tvrzením, že při nižší rozpustnosti AMK (rozpustnost Asp jsou 4 g.l^{-1} a kyseliny glutamové 8 g.l^{-1}), roste její chemický potenciál, a tím se zvyšuje účinnost adsorpce (Giles a kol., 1960). Data byla rovněž reprezentována lépe pomocí Langmuirovy adsorpční izotermy. Autoři studie Greiner a kol. (2014) se také věnovali adsorpci dvou výše zmíněných AMK na oxid hlinitý. Měření probíhalo v rozsahu pH 3 - 10 a teplotě 25 °C. Výsledky adsorpčních izoterem ukázaly de facto totožné chování obou AMK. Obecně lze říci, že adsorpce Asp a kyseliny glutamové klesá s rostoucím pH, nicméně tento vliv je poměrně malý. Zanedbatelný vliv pH na adsorpci Asp na kaolín, prokázala studie Ikshan a kol. (2004). Malý vliv na adsorpci kyseliny glutamové měla i teplota roztoku ve studii Sebben a Pendleton (2015), kde tuto AMK adsorbovali na neporézním oxidu křemičitém v rozsahu teplot 18 - 37 °C. Přičemž podle autorů této studie jsou dominantním mechanismem adsorpce kyseliny glutamové vodíkové můstky.

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem práce bylo objasnit vliv teploty na účinnost adsorpce nízkomolekulární složky AOM na aktivním uhlí, které se používá při procesu úpravy pitné vody. Pro rovnovážné adsorpční experimenty byly jako cílové polutanty a zástupci obtížně odstranitelných AOM použity aminokyseliny phenylalanin, arginin a kyselina asparagová. Vliv faktorů, které mohou adsorpční systém ovlivňovat, byl simulován jak výběrem AMK s odlišnými chemickými vlastnostmi, tak prováděním testů při různém pH. Dílčím cílem práce bylo objasnit mechanismy a interakce uplatňující se při adsorpci AMK na AC za daných teplot.

Z literární rešerše je patrné, že proces adsorpce je ovlivňován mnoha faktory, které zahrnují vlastnosti adsorbentu, adsorbátu i roztoku. Z vlastností adsorbentu hraje, kromě jeho strukturních vlastností, velkou roli i množství a charakter funkčních skupin přítomných na jeho povrchu, které určují v závislosti na pH jeho povrchový náboj. To samé platí i pro adsorbát, protože důležitá není jen jeho molekulová hmotnost, ale i chemické složení. Mezi vlastnosti roztoku, které mají dominantní vliv na účinnost adsorpce, patří hodnota pH, IS a teplota.

Při experimentech bylo použito granulové aktivní uhlí Filtrasorb TL 830, které je běžně používané při úpravě vody. Jeho pH_{NBN} bylo zjištěno potenciometrickou titrací podle metodiky Álvarez-Merino a kol. (2008) a stanoveno na hodnotu 6,98.

Na základě rovnovážných vsádkových adsorpčních experimentů při různých teplotách bylo prokázáno, že teplota roztoku má na účinnost adsorpce Arg, Phe a Asp vliv.

Bylo zjištěno, že adsorpce Phe je silně závislá na teplotě roztoku. Nejvyšší účinnosti bylo dosaženo při nejvyšší zkoumané teplotě, tedy při 25 °C (při pH 5 i 9 $q_e = 145,5 \text{ mg.g}^{-1}$), nejmenší naopak při 14 °C (pH 7 $q_e = 85,5 \text{ mg.g}^{-1}$). Účinnost adsorpce se zvyšovala s rostoucí teplotou roztoku. Charakter adsorpce byl tedy endotermní povahy. Hodnota pH roztoku měla na účinnosti adsorpce Phe zanedbatelný vliv. To bylo způsobeno hydrofobními vlastnostmi Phe, který se snažil minimalizovat svůj kontakt s molekulami vody. Zvýšená teplota roztoku pak tyto interakce podporovala, docházelo k vytváření asociátů, které se vlivem rychlejší difúze dostávaly do kontaktu s povrchem AC a adsorbovaly se na něj.

Opačný vliv teploty a hodnoty pH byl pozorován u Arg. V tomto případě byl vliv teploty velmi malý, naopak hodnota pH měla na účinnost adsorpce vliv zcela zásadní. I přes malý vliv teploty na adsorpci Arg, lze tuto reakci zhodnotit jako endotermní, s výjimkou pH 7, kdy se adsorpce projevowała jako exotermní. Při pH 9 se Arg adsorboval na GAC FTL830 nejvíce (při 25 °C $q_e = 52 \text{ mg.g}^{-1}$), v případě pH5 byla adsorpční účinnost jen velmi malá (při 14 °C $q_e = 7,8 \text{ mg.g}^{-1}$). To bylo způsobeno silnými odpudivými elektrostatickými interakcemi mezi molekulami Arg a povrchem GAC, které se objevovaly zejména při nižším pH. Při pH 9 pak zde byly přitažlivé elektrostatické interakce. Zvýšení teploty roztoku v případě adsorpce Arg na

GAC FTL830 mohlo způsobit zvýšení rychlosti difúze molekul adsorbátu a snížení viskozity roztoku, takže molekuly Arg mohly snadněji prostupovat do struktury AC. To sice vedlo k posílení účinnosti adsorpce, ale jen nepatrně (při pH 9 25 °C $q_e = 52 \text{ mg.g}^{-1}$ a při pH 9 14 °C $q_e = 30,3 \text{ mg.g}^{-1}$). Mechanismus adsorpce v tomto případě jednoznačně řídily elektrostatické interakce.

V případě adsorpce Asp jsou výsledky vlivu teploty v porovnání s předešlými AMK odlišné. Na rozdíl od Phe a Arg, kde se jedná o endotermickou povahu adsorpce (s výjimkou Arg při pH 7), je adsorpce Asp exotermní. Vliv teploty na účinnost adsorpce této AMK byl v porovnání s Phe a Arg malý, nikoliv zanedbatelný. Vliv pH na adsorpci této AMK se projevil právě v závislosti na zvolené teplotě. Patrný byl při 14 °C a 25 °C, kdy bylo nejvyšší účinnosti dosaženo při pH 5 ($q_e = 40,0 \text{ mg.g}^{-1}$) a nejmenší při pH 9 ($q_e = 26,3 \text{ mg.g}^{-1}$). Vzhledem k silným hydrofilním vlastnostem této AMK, upřednostňují její molekuly interakce s vodou před adsorpcí na povrch AC. To je však při pH 5 kladně nabito, naopak molekuly Asp nesou záporný náboj, vznikají zde přitažlivé elektrostatické interakce a tím dochází k adsorpci. V případě pH 9 nesou oba účastníci adsorpce shodný kladný náboj, a tak dochází k odpudivým elektrostatickým interakcím, tedy k poklesu účinnosti adsorpce. Vliv teploty je patrný při pH 9 a pH 7. Kdy při pH 9 dochází k vyšší účinnosti adsorpce při 18 °C ($q_e = 35,6 \text{ mg.g}^{-1}$) a při teplotě 14 °C a 25 °C dochází ke shodně nižší účinnosti ($q_e = 25,9 \text{ mg.g}^{-1}$). Naopak při pH 7 je účinnost při teplotě 18 °C a 14 °C shodná ($q_e = 37 \text{ mg.g}^{-1}$) a při teplotě 25 °C naopak nižší ($q_e = 29,5 \text{ mg.g}^{-1}$).

Předpoklady definované na začátku práce byly potvrzeny s výjimkou rostoucí účinnosti adsorpce Asp při vyšší teplotě roztoku. Výsledky této práce lze shrnout do těchto bodů:

- 1) Teplota roztoku má na účinnost adsorpce AMK vliv.
- 2) Vliv teploty roztoku je odlišný v závislosti na charakteru AMK a hodnotě pH.
- 3) Teplota roztoku měla velký vliv na účinnost adsorpce Phe, menší na adsorpci Arg a jen nepatrný na adsorpci Asp.
- 4) Vliv pH roztoku byl velmi výrazný u Arg, nepatrný u Asp a zcela zanedbatelný při adsorpci Phe.
- 5) Ve srovnání s Freundlichovým modelem adsorpční izotermy, Langmuirův model lépe popisoval naměřená experimentální data adsorpce AMK na GAC FTL830.
- 6) Adsorpce Phe a Arg s výjimkou Arg při pH 7, při které vykazuje exotermní povahu, je endotermního charakteru.
- 7) Adsorpce Asp je exotermní povahy.

6 PRAKTICKÉ VYUŽITÍ PRÁCE

Povrchové vody, které často slouží jako zdroj surové vody pro úpravu na vodu pitnou, jsou ovlivňovány nejen antropogenním znečištěním (např. pesticidy a farmaka), ale i vlivem nárůstu eutrofizace, kdy v nich dochází ke zvýšení koncentrace přírodních organických látek, a to zejména v době letního rozvoje sinic a řas. Látky produkované fytoplanktonem (AOM), a především pak jejich nízkomolekulární složka, jsou konvenční úpravou vody pomocí koagulace jen obtížně odtranitelné a v upravované vodě mohou způsobovat celou řadu dalších problémů. Bylo prokázáno, že tyto látky inhibují odstranění jiných polutantů a zvyšují dávku koagulačních a pomocných činidel. Závažným problémem je i to, že jejich zbytkové koncentrace vedou při hygienickém zabezpečení ke vzniku DBPs, a to zejména trihalogenmethanů a derivátů kyseliny octové. Je dokázáno, že právě tyto sloučeniny jsou pro člověka toxické a karcinogenní. Z tohoto důvodu je nezbytné tyto látky z vody odstranit ještě před jejím hygienickým zabezpečením. Jedna z vhodných metod je adsorpce na aktivním uhlí. Dominantní částí AOM jsou peptidy a proteiny. Adsorpce obou těchto složek byla již dříve detailněji studována a bylo zjištěno, že jsou velmi rozdílné. Výzkum adsorpce těchto látek se soustředil zejména na popis mechanismů uplatňujících se při adsorpci a ostatních ovlivňujících faktorech, jako jsou struktura a povrchový náboj adsorbátu, charakter a vlastnosti adsorbentu a pH a iontová síla roztoku. Bylo prokázáno, že aminokyseliny, které jsou v AOM obsaženy mají odlišné vlastnosti, a tak nelze jednoznačně stanovit jediné optimum pro jejich odstranění najednou. Bylo dokázáno, že pro adsorpci AOM aminokyselin je v první řadě důležitý výběr vhodného adsorbentu (ve vodárenské praxi aktivní uhlí). Hlavním mechanismem adsorpce aminokyselin jsou elektrostatické interakce a v případě hydrofobních aminokyselin jsou to hydrofobní interakce. Dále bylo zjištěno, že mezi dominantní ovlivňující faktory patří pH roztoku, které má zásadní vliv na nábojové poměry v adsorpčním systému. Hodnota pH totiž ovlivňuje celkový náboj povrchu adsorbentu i náboj aminokyselin. Je tedy nutné zvolit takové AC, které má při daném pH surové vody dostatečně velký opačný náboj než daná aminokyselina. Další faktor, který ovlivňuje účinnost adsorpce AOM aminokyselin, je teplota roztoku. Výraznější vliv teploty na účinnost adsorpce se projevuje v případě, kdy hlavním mechanismem adsorpce jsou hydrofobní interakce. Přičemž nárůst teploty vedl ke zvýšení účinnosti adsorpce. Bylo prokázáno, že v případě elektrostatických interakcí jako dominantní mechanismus adsorpce je vliv teploty na adsorpci menší než hodnota pH. Nicméně zvýšení teploty v případě adsorpce organických látek obvykle vede k nárůstu účinnosti adsorpce. To je pozitivní zjištění pro úpravny, které tak nemusí řešit teplotu surové vody. I v chladném období bude účinnost dostatečná, protože koncentrace látek produkovaných fytoplanktonem je nízká. V době letního rozvoje sinic a řas a nárůstu špatně koagulovatelné

nízkomolekulární složky AOM se zároveň zvýší teplota, která přispívá k navýšení účinnosti adsorpce, a to bez přidání energie ze strany úpravny.

7 LITERATURA

- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W. (2015): Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. *The Science of the total environment*, ISSN: 1879-1026, Vol: 532, Page: 112-26
- Aksu, Z. (2002): Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* 38, 89-99.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., Wakler, M. (2008): Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, ISSN: 0143-7208, Vol: 77, Issue: 1, Page: 16-23
- Aljeboree, A. M.; Alshirifi, A. N., Alkaim, A. F. (2017): Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, ISSN: 1878-5352, Vol: 10, Page: S3381-S3393
- Álvarez-Merino, M. A., Fontecha-Camara, M. A., Lopez-Ramon, M. V., Moreno-Castilla, C. (2008): Temperature dependence of the point of zero charge of oxidized and non-oxidized activated carbons. *Carbon* 46 (5), 778-787
- Amend, J. P., Helgeson, H. C. (1997): Solubilities of the common L-a-amino acids as a function of temperature and solution pH. *Pure and Applied Chemistry*, Vol: 69 (5), Page: 935-942
- Anastopoulos, I., Kyzas, G. Z. (2016): Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?. *Journal of Molecular Liquids*, ISSN: 0167-7322, Vol: 218, Page: 174-185
- Bansal, R. Ch., Goyal M. (2005): *Activated Carbon Adsorption*. ISBN 0-8247-5344-5, CRC Press, Taylor & Francis Group, United States of America
- Bartel, F. E., Tudor, L. T., Ying, F. (1950): Thermodynamics of Adsorption from Solutions. IV. Temperature Dependence of Adsorption. *Journal of Physical Chemistry*, 55 (9), Page: 1456-1462
- Barton, S. S., Evans, M. J. B., Halliop, E., MacDonald, J. A. (1997): Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon* 35 (9), 1361-1366
- Basiuk, V. A., Gromovoy, T. Y. (1996): Comparative study of amino acid adsorption on bare and octadecyl silica from water using high-performance liquid chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, ISSN: 0927-7757, Vol: 118, Issue: 1, Page: 127-140 S
- Bayramoglu, G., Altintas, B., Arica, M. Y. (2009): Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, ISSN: 1385-8947, Vol: 152, Issue: 2, Page: 339-346
- Belhamdi, B., Merzougui, Z., Trari, M., Addoun, A. (2016): Review A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones) *Journal of Applied Research and Technology* 14, 354-366
- Bernhardt, H., Hoyer, O., Shell, H., Lüsse, B. (1985): Reaction mechanisms involved in the influence of algogenic organic matter on flocculation. *Journal for Water and Wastewater Research (Zeitschrift fur Wasser und Abwasser Forschung)* 18 (1), 18-30
- Bilgili, M. S. (2006): Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials* 137, 157-164
- Bjelopavlic, M., Newcombe, G., Hayes, R. (1999): Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution. *Journal of Colloid and Interface Science* 210 (2), 271-280
- Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society* 60, 309-319
- Campinas, M., Rosa, M. J. (2006): The ionic strength effect on microcystin and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC. *Journal of Colloid and Interface Science* 299 (2), 520-529.
- Capasso, S., Salvestrini, S., Coppola, E., Buondonno, A. (2005): Sorption of humic acid on zeolitic tuff: A preliminary investigation. *Applied Clay Science* 28 (1), 159-165

- Clark, H.M., Alves, C.C.C., Franca, A.S., Oliveira, L.S. (2012): Evaluation of the performance of an agricultural residue-based activated carbon aiming at removal of phenylalanine from aqueous solution. *LWT-Food Science and Technology* 49, 155-161.
- Cornel, P. K., Summers, S., Roberts, P. V. (1986): Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, ISSN: 0021-9797, Vol: 110, Issue: 1, Page: 149-164
- Croué, J.-P., Violleau, D., Bodaire, C., Legube, B. (1999): Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin. *Water Science and Technology*, ISSN: 0273-1223, Vol: 40, Issue: 9, Page: 207-214
- Čermakova L., Kopecka I., Pivokonsky. M., Pivokonska, L., Janda, V. (2017): Removal of cyanobacterial amino acids in water treatment by activated carbon adsorption. *Separation and Purification Technology*, ISSN: 1383-5866, Vol: 173, Page: 330-338
- Dabek, L. (2003): Sorption of zinc from aqueous solutions on regenerated activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 191-201
- Dabrowski, A. (2001): Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 93 (1-3), 135-224
- Delgado, L. F., Charles, P., Glucina, K., Morlay, C. (2012): The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon--a review. *The Science of the total environment*, ISSN: 1879-1026, Vol: 435-436, Page: 509-525
- Derakshsan, E., Naghizadeh, A. (2018): Optimization of humic acid removal by adsorption onto bentonite and montmorillonite nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, ISSN: 0167-7322, Vol: 259, Page: 76-81
- Derylo-Marczewska, A., Blachnio, M., Marczewski, A. W., Seczkowska, M., Tarasiuk, B. (2018): Phenoxycid pesticide adsorption on activated carbon - Equilibrium and kinetics. *Chemosphere*, ISSN: 1879-1298, Vol: 214, Page: 349-360
- Djilani, Ch., Zaghdoudi, R., Djazi, F., Bouchekima B., Lallam, A., Modarressi A., Rogalski, M. (2015): Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, ISSN: 1876-1070, Vol: 53, Page: 112-121
- Dolejš, P. (1983): Effects of temperature, coagulant dosage and rapid mixing on particulate size distribution. *Environmental Protection Engineering* 9, 55-66
- Dolejš, P. (1984): Interaction of temperature, alkalinity and alum dose by coagulation of humic water. *Studies in Environmental Science* 23, 169-178
- Dolejš, P. (1993): Influence of algae and their exudates on removal of humic substances and optimal dose of coagulant. *Water Science and Technology* 27 (11), 123-132.
- Donati C., Drikas M., Hayes R., Newcombe G. (1994): Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, ISSN: 0043-1354, Vol: 28, Issue: 8, Page: 1735-1742
- Douliá, D., Leodopoulos, Ch., Gimouhopoulos, K., Rigas, F (2009): Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *Journal of colloid and interface science*, ISSN: 1095-7103, Vol: 340, Issue: 2, Page: 131-41
- Dubinin, M. M., Zaverina, E. D., Radushkevich, L. V. (1947): Sorption and structure of active carbons. I. adsorption of organic vapors, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 21, 1351-1362
- Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A., Hagashita, T. (2001): Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. *Water Research* 35 (1), 167-179
- Fang, J., Yang, X., Ma, J., Shang, C., Zhao, Q. (2010): Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination. *Water Research* 44 (20), 5897-5906.
- Faust, S. D., Aly, O. M.: *Chemistry of water treatment*, 2nd edition. Lewis Publisher, USA, 1998, 581 s
- Fei-Peng, J., Zhao-di, F., Li, S., Xiao-qing, Ch. (2012): Removal of phenylalanine from water with calcined CuZnAl-CO₃ layered double hydroxides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, ISSN: 1003-6326, Vol: 22, Issue: 2, Page: 476-482

- Finette, G. M. S., Mao, Q-M., Hearn, M. T. W. (1997): Comparative studies on the isothermal characteristics of proteins adsorbed under batch equilibrium conditions to ion-exchange, immobilised metal ion affinity and dye affinity matrices with different ionic strength and temperature conditions. *Journal of Chromatography A*, ISSN: 0021-9673, Vol: 763, Issue: 1, Page: 71-90
- Freundlich, H. M. F (1906): Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry* vol. 57A, 385-470
- Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D., Cavard, J. (2005): Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Research* 39, 2636-2642
- Froese, K. L., Wolanski, A., Hrudey, S. E. (1999): Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water. *Water Research* 33 (6), 1355-1364
- Gagnon, G. A., Slawson, R. M., Huck, P. M. (2000): Effect of easily biodegradable organic compounds on bacterial growth in a bench-scale drinking water distribution system. *Canadian Journal of Civil Engineering* 27 (3), 412-420
- Gamal, M. E., Mousa, H. A., El-Naas, M. H., Zacharia, R., Judd, S. (2018): Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, ISSN: 1383-5866, Vol: 197, Page: 345-359
- Gao, Q., Xu, W., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Deng, F., Shen, W. (2008): Amino Acid Adsorption on Mesoporous Materials: Influence of Types of Amino Acids, Modification of Mesoporous Materials, and Solution Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B* 112(7):2261-2267
- Ghasemi, J., Ali, N., Mikael, K. (2005): Thermodynamics study of the dimerization equilibria of rhodamine B and 6G in different ionic strengths by photometric titration and chemometrics method. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, ISSN: 1386-1425, Vol: 62, Issue: 1-3, Page: 649-56
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D. (1960): Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Vol: 786, Page: 3973-3993
- Goscianska, J., Olejnik, A., Pietrzak, R. (2013): Adsorption of L-phenylalanine onto mesoporous silica. *Material Chemistry and Physics* 142, 586-593.
- Goscianska, J., Pietrzak, R., Olejnik, A. (2014): Adsorption of L-phenylalanine onto ordered mesoporous carbons prepared by hard template method. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 347-353.
- Greiner, E., Kumar, K., Sumit, M.; Giuffre, A., Zhao, W., Pedersen, J., Sahai, N. (2014): Adsorption of l - glutamic acid and l -aspartic acid to γ -Al₂O₃. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, ISSN: 0016-7037, Vol: 133, Page: 142-155
- Gupta, A., Balomajumder, Ch. (2015): Simultaneous adsorption of Cr(VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: Multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, 785-796
- Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., Nayak, A. (2011): Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water research*, ISSN: 1879-2448, Vol: 45, Issue: 13, Page: 4047-55
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T. (1966): Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 5, 212-223.
- Harrache, Z., Abbas, M., Aksil, T., Trari, M. (2019): Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. *Microchemical Journal*, ISSN: 0026-265X, Vol: 144, Page: 180-189
- He, J., Lin, R., Long, H., Liang, Y., Chen, Y. (2015): Adsorption characteristics of amino acids on to calcium oxalate. *Journal of colloid and interface science*, ISSN: 1095-7103, Vol: 454, Page: 144-51

- Henderson, R. K., Baker, A., Parsons, S. A., Jefferson, B. (2008b): Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms. *Water Research* 42 (13), 3435-3445
- Henderson, R. K., Parsons, S. A., Jefferson, B. (2008a): The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae. *Water Research* 42 (8-9), 1827-1845
- Henderson, R.K., Parsons, S.A., Jefferson, B. (2010): The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. *Water Research* 44 (12), 3617-3624.
- Her, N., Amy, G., Park, H. R., Song, M. (2004): Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling. *Water Research* 38 (6), 1427-1438
- Hiew, B. Y. Z., Lee, L. Y., Lai, K. Ch., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., Pan, G. T., Yang, T. Ch. K. (2018): Adsorptive decontamination of diclofenac by three-dimensional graphene-based adsorbent: Response surface methodology, adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies., *Environmental research*, ISSN: 1096-0953, Vol: 168, Page: 241-253
- Hitzfeld, B. C., Höger, S. J., Dietrich, D. R. (2000): Cyanobacterial toxins: Removal during drinking water treatment, and human risk assessment. *Environmental Health Perspectives* 108 (1), 113-122
- Hnaťuková, P., Kopecka, I., Pivokonsky, M., (2011): Adsorption of cellular peptides of *Microcystis aeruginosa* and two herbicides onto activated carbon: effect of surface charge and interactions. *Water research*, ISSN: 1879-2448, Vol: 45, Issue: 11, Page: 3359-3368
- Ho, L., Lambling, P., Bustamante, H., Duker, P., Newcombe, G. (2011): Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water research*, ISSN: 1879-2448, Vol: 45, Issue: 9, Page: 2954-64
- Hoehn, R. C.; Barnes, D. B.; Thompson, B. C.; Randall, C. W.; Grizzard, T. J. a Shaffer, P. T. B. (1980): "Algae as sources of trihalomethane precursors." *Journal (American Water Works Association)*, 72(6), 344-350
- Hong, H. C., Wong, M. H., Liang, Y. (2008): Amino acids as precursors of trihalomethane and haloacetic acid formation during chlorination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56 (4), 638-645
- Hong, H. C., Wong, M. H., Liang, Y. (2009): Amino acids as precursors of trihalomethane and haloacetic acid formation during chlorination. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56 (4), 638-645
- Hoyer, O., Lüsse, B., Bernhardt, H. (1985): Isolation and characterization of extracellular organic matter (EOM) from algae. *Zeitschrift für Wasser und Abwasserforschung* 18 (2), 76-90
- Huang, J., Graham, N., Templeton, M. R., Zhang, Y., Collins, C., Nieuwenhuijsen, M. (2009): A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. *Water Research* 43 (12), 3009-3018
- Huang, W. J., Cheng, B.L., Cheng, Y.L. (2007): Adsorption of Microcystin-LR by three types of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 141 (1), 115-122.
- Huang, W., Chu, H., Dong, B. (2012): Characteristics of algogenic organic matter generated under different nutrient conditions and subsequent impact on microfiltration membrane fouling. *Desalination* 293, 104-111
- Hureiki, L., Croue, J. P., Legube, B. (1994): Chlorination studies of free and combined aminoacids. *Water Research* 28, 2521-2531
- Chang, Y., Lai, J. Y., Lee, D. J. (2016): Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters: Research updated. *Bioresource technology*, ISSN: 1873-2976, Vol: 222, Page: 513-516
- Chin, Y. P., Aiken, G, O'Loughlin, E. (1994): Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances: *Environmental Science And Technology*, 28, 1853-1858.
- Chiou, C.C.T., Manes, M. (1974): Application of the Polanyi Adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon. *Journal. Physical Chemistry* 78, 622 - 626.

- Chow, C. W. K., Drikas, M., House, J., Burch, M. D., Velzeboer, R. M. A. (1999): The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Water Research* 33 (15), 3253-3262
- Ikhsan, J., Johnson, B. B., Wells, J. D., Angove, M. J. (2004): Adsorption of aspartic acid on kaolinite. *Journal of colloid and interface science*, ISSN: 0021-9797, Vol: 273, Issue: 1, Page: 1-5
- Jones, L. R., Owen, S. A., Horrell, P., Burns, R. G. (1998): Bacterial inoculation of granular activated carbon filters for the removal of atrazine from surface water. *Water Research* 32 (8), Page: 2542-2549
- Jović, B., Kordić, B., Miškov, V., Tričković, J., Kovačević M., Petrović S. (2017): Amides as a model system of low molar mass algal organic matter. Influence on the adsorption of p -nitrophenol on activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, ISSN: 1878-5352
- Julio, M., Julio, T., Bernardo, L. (2011): Influence of the apparent molecular size of humic substances on the efficiency of coagulation using Fenton's reagent. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, ISSN: 1678-2690, 85(2), Page: 833-847
- Kara, M.; Yuzer, H., Sabah, E., Celik, M. S. (2002): Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Research*, ISSN: 0043-1354, Vol: 37, Issue: 1, Page: 224-232
- Karanfil, T., Kilduff, J. E., Schlautman, M. A., Weber, W. J., (1996a): Adsorption of organic macromolecules by granular activated carbon. 1. Influence of molecular properties under anoxic solution condition. *Environmental Science and Technology* 30 (7), Page: 2187-2194
- Karanfil, T., Schlautman, M. A., Kilduff, J. E., Weber, W. J. (1996b): Adsorption of Organic Macromolecules by Granular Activated Carbon. 2. Influence of Dissolved Oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30 (7), 2195–2201
- Kaur, S., Rani, S., Mahajan, R. K., Asif, M., Gupta, V. K. (2014): Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol: 22, Page: 19-27
- Kazmi, A. A. (2005): Activated carbon - powdered.: *Water Encyclopedia*, Volume 2. Water Quality and Resource Development. Published by John Wiley and Sons, Page: 86-88
- Kilduff, J. E., Karanfil, T., Weber, Jr. W. J. (1998): Competitive effects of nondisplaceable organic compounds on trichlorethylene uptake by activated carbon. I. Thermodynamic predictions and model sensitivity analyses. *Journal of Colloid Interface and Science* 205, 271-279
- Kim, H. C., Yu, M. J. (2005): Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research* 39 (19), 4779-4789
- Knappe, D. R.U. (2006): Surface chemistry effects in activated carbon adsorption of industrial pollutants. *Interface science in drinking water treatment. Theory and applications. Interface Science and technology – Vol. 10*. Newcombe, G., Dixon, D. (edit), Elsevier Ltd., 155-177
- Ko, I. K., Kim, J-Y., Kim, K-W. (2005): Adsorption properties of soil humic and fulvic acids by hematite. *Chemical speciation and Bioavailability* 17 (2), 41-48
- Kopecká, I., Pivokonský, M., Pivokonská, L., Hnaťuková, P., Šafaříková, J. (2014): Adsorption of peptides produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* onto granular activated carbon. *Carbon* 69, 595-608.
- Kopecký, J. (2003): Aktivní uhlí – technologie pro úpravu pitných a bazénových vod. *Vodní hospodářství* 53 (7), 185-187
- Kresak, M., Moreno, E. C., Zahradnik, R. T., Hay, D. I. (1977): Adsorption of amino acids onto hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, ISSN: 0021-9797, Vol: 59, Issue: 2, Page: 283-292
- Kuo, C.-Y., Wu, C.-H., Wu, J.-Y. (2008): Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of Colloid and Interface Science* 327, 308-315.
- Langmuir, I. (1917): The constitution and fundamental properties of solids and liquid. II. liquids. *Journal of the American Chemical Society* 39 (9), 1848-1906

- Lastoskie, C., Gubbins, K. E., Quirke, N. (1993). Pore-size distribution analysis of microporous carbon-a density – functional theory approach. *Journal of Physical Chemistry* 97 (18), 4786-4796
- Lee, D. J., Cheng, Y. L., Wong, R. J., Wang, X. D. (2018): Adsorption removal of natural organic matters in waters using biochar. *Bioresource technology*, ISSN: 1873-2976, Vol: 260, Page: 413-416
- Leenheer, J. A., Croué, J. P. (2003): Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology* 37 (1), 18A-26A
- Leloup, M., Nicolau, R., Pallier, V., Yéprémian, C., Feuillade-Cathalifaud, G. (2013): Organic matter produced by algae and cyanobacteria: Quantitative and qualitative characterization. *Journal of Environmental Sciences* 25 (6), 1089-1097
- LeVan, M. D., Carta, G., Yon, C. M. (1997): Adsorption and ion exchange. In: Green, D.W., editor. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Section 16., 7th ed. McGraw-Hill, New York, 1-66
- Lewin, R.A. (1956): Extracellular polysaccharides of green algae. *Canadian Journal of Microbiology* 2 (7), 665-672.
- Li, L., Gao, N., Deng, Y., Yao, J., Zhang, K. (2012): Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of *Microcystis aeruginosa* and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor& taste compounds. *Water Research* 46 (4), 1233-1240
- Li, X., Wang, J., Zhang, X., Chen, Ch. (2015): Powdered activated carbon adsorption of two fishy odorants in water: Trans, trans-2,4-heptadienal and trans,trans-2,4-decadienal. *Journal of environmental sciences (China)*, ISSN: 1001-0742, Vol: 32, Page: 15-25
- Liang, L., Luo, L., Zhang, S. (2011): Adsorption and desorption of humic and fulvic acids on SiO₂ particles at nano- and micro-scales. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* 384(1-3):126-130
- Liu, F. F., Fan, J. L., Wang, S. G., Ma, G. H. (2013a): Adsorption of natural organic matter analogues by multi-walled carbon nanotubes: Comparison with powdered activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 219, 450-458.
- Liu, J., Li, Y., Li, K. (2013b): Optimization of preparation of microporous activated carbon with high surface area from *Spartina alterniflora* and its p-nitroaniline adsorption characteristics. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1, 389-397
- Liu, M.; Huang, J.; Deng, Y.(2007): Adsorption behaviors of L-arginine from aqueous solutions on a spherical cellulose adsorbent containing the sulfonic group. *Bioresource technology*, ISSN: 0960-8524, Vol: 98, Issue: 5, Page: 1144-1148
- Liu, Q. S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J. P., Li, N. (2010): Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, ISSN: 1385-8947, Vol: 157, Issue: 2, Page: 348-356
- Lu, X.; Chen, Z.; Yang, X. (1999): Spectroscopic study of aluminium speciation in removing humic substances by Al coagulation. *Water Research* 33 (15), 3271-3280
- Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C., Wang, Ch. H. (2016): Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresource technology*, ISSN: 1873-2976, Vol: 200, Page: 350-359
- Mangun, CH. L., Benak, K.L., Economy, J., Foster, K.L. (2001): Surface chemistry, pore size and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon* 39, 1809-1820
- Marinović, V., Ristić, M., Dostanić, M. (2005): Dynamic adsorption of trinitrotoluene on granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 117. 121-128.
- Marois-Fiset, J. T., Carabin, A., Lavoie, A., & Dorea, C. C. (2013): Effects of temperature and pH on reduction of bacteria in a point-of-use drinking water treatment product for emergency relief. *Applied and environmental microbiology*, 79(6), 2107-9
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F.: *Activated carbon*. Elsevier, Amsterdam, 2006, 536 s.

- Matilainen, A, Gjessing E. T., Lahtinen T., Hed L., Bhatnagar A., Sillanpää M. (2011): An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83, 1431-1442
- Matilainen, A., Lindqvist, N., Korhonen, S. and Tuhkanen, T. (2002): Removal of NOM in the Different Stages of the Water Treatment Process. *Environment International* 28(6), 457-465
- McCreary, J. J., Snoeyink, V. L. (1980): Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances. *Water Research*, ISSN: 0043-1354, Vol: 14, Issue: 2, Page: 151-160
- McDonald, S., Bishop, A., Prenzler, P., Robards, K. (2004): Analytical chemistry of freshwater humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 527(2), Page: 105-124
- Milonjic, S. (2007): A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption *Journal of the Serbian Chemical Society* 72 (12), 1363–1367
- Mohan, D., Singh, K. P.(2005): Granular activated carbon. *Water Encyclopedia*. Volume 1. Domestic, municipal, and industrial water supply and waste disposal. Published by John Wiley and Sons, 92-107
- Montes-Morán, M. A., Menéndez, J. A., Fuente, E., Suárez, D. (2004): On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon*, ISSN: 0008-6223, Vol: 42, Issue: 7, Page: 1219-1225
- Moreno-Castilla, C. (2004): Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42, Page: 83–94
- Namasivayam, C., Kavitha D. (2002): Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*, ISSN: 0143-7208, Vol: 54, Issue: 1, Page: 47-58
- Netpradit S., Thiravetyan P., Towprayoon S. (2004): Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, ISSN: 0021-9797, Vol: 270, Issue: 2, Page: 255-261
- Newcombe, G. (2006): Removal of natural organic material and algal metabolites using activated carbon. In: Newcombe, G., Dixon, D., editors. *Interface science in drinking water treatment: Theory and application*, Vol. 10. Elsevier Ltd., Amsterdam, 133-153.
- Newcombe, G., Drikas, M. (1997): Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon*, ISSN: 0008-6223, Vol: 35, Issue: 9, Page: 1239-1250
- Nguyen, M. L., Westerhoff, P., Baker, L., Hu, Q., Esparza-Soto, M., Sommerfeld, M. (2005): Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon. *Journal of Environmental Engineering – ASCE* 131 (11), 1574-1582
- O'Connor, A. J., Hokura A., Kisler, J. M., Shimazu, S., Stevens, G. W., Komatsu, Y. (2006): Amino acid adsorption onto mesoporous silica molecular sieves. *Separation and Purification Technology*, ISSN: 1383-5866, Vol: 48, Issue: 2, Page: 197-201
- Oliver, B. G., Shindler, D. B. (1980): Trihalomethanes from the chlorination of aquatic algae. *Environmental Science and Technology* 14 (12), 1502-1505
- Omri, A., Wali, A., Benzina, M. (2016): Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from *Lawsonia inermis* wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, ISSN: 1878-5352, Vol: 9, Page: S1729-S1739
- Parbhakar, A., Cuadros, J., Sephton, M. A.; Dubbin, W., Coles, B. J.; Weiss, D. (2007): Adsorption of l-lysine on montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, ISSN: 0927-7757, Vol: 307, Issue: 1, Page: 142-149
- Park, N., Kwon, B., Kim S. D., Cho, J. (2006): Characterization of the colloidal and microbial organic matters with respects to membrane fouling. *Journal of Membrane Science* 275, 29-36
- Pearson, L., Mihali, T., Moffitt, M., Kellmann, R., Neilan, B. (2010): On the chemistry, toxicology and genetics of the cyanobacterial toxins, microcystin, nodularin, saxitoxin and cylindrospermopsin. *Mar Drugs* 8, 1650-1680
- Pelekani, C., Snoeyink, V. L. (1999): Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Water Research*, ISSN: 0043-1354, Vol: 33, Issue: 5, Page: 1209-1219

- Pendleton, P., Schumann, R., Wong, S. H. (2001): Microcystin-LR adsorption by activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 240 (1), 1-8
- Pitter, P. (1999): *Hydrochemie*, Vydavatelství VŠCHT, Praha, 568 s
- Pivokonská, L., (2007): Vliv fyzikálních a chemických parametrů na úpravu povrchových vod s obsahem huminových látek. *Doktorská disertační práce*. ČVUT, Praha, 136 s
- Pivokonský, M., Bubáková, P., Pivokonská, L., Knesl, B. (2011): Tvorba suspenze při úpravě vody. *Teorie a praxe*. SOVAK ČR, Libeznice, 218 s
- Pivokonský, M., Klouček, O., Pivokonská, L. (2006): Evaluation of the production, composition and aluminum and iron complexation of algogenic organic matter. *Water Research* 40 (16), 3045-3052
- Pivokonský, M., Pivokonská, L., Bubáková, P., Janda, V. (2010): Úprava vody s obsahem huminových látek. *Chemické listy* 104 (5), 1015-1022
- Pivokonský, M., Polášek, P., Pivokonská, L., Tomášková, H. (2009): Optimized reaction conditions for removal of cellular organic matter of *Microcystis aeruginosa* during the destabilization and aggregation process using ferric sulphate in water purification. *Water Environment Research* 81 (5), 514-522
- Pivokonsky, M., Safarikova, J., Baresova, M., Pivokonska, L., Kopecka, I. (2014): A comparison of the character of algal extracellular versus cellular organic matter produced by cyanobacterium, diatom and green alga. *Water research*, ISSN: 1879-2448, Vol: 51, Page: 37-46
- Pivokonský, M., Šafaříková, J., Bubáková, P., Pivokonská, L. (2012): Coagulation of peptides and proteins produced by *Microcystis aeruginosa*: Interaction mechanisms and the effect of Fe-peptide/protein complexes formation. *Water Research* 46 (17), 5583- 5590
- Plummer, J. D., Edwald, J. K. (2001): Effect of ozone on algae as precursors for trihalogenmethane and haloacetic acids production. *Environmental Science and Technology* 35 (18), 3661-3668
- Qian, H., Lin, Y. L., Xu, B., Wang, L. P., Gao, Z. Ch., Gao, N. Y. (2018): Adsorption of haloforms onto GACs: Effects of adsorbent properties and adsorption mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, ISSN: 1385-8947, Vol: 349, Page: 849-859
- Qiu, H., Pan, B., Lv, L. (2009): Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University - Science A: Applied Physics & Engineering* 10(5):716-724
- Qu, F., Liang, H., Wang, Z., Wang, H., Yu, H., Li, G. (2012): Ultrafiltration membrane fouling by extracellular organic matters (EOM) of *Microcystis aeruginosa* in stationary phase: Influences of interfacial characteristics of foulants and fouling mechanisms. *Water Research* 46 (5), 1490-1500
- Quinlivan, P. A., Li, L., Knappe, D. R. U. (2005): Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Research* 39 (8), 1663-1673
- Rabe, M., Verdes, D., Seeger, S. (2011): Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. *Advances in colloid and interface science*, Vol: 162, Issue: 1-2, Page: 87-106
- Rani, R., Kumar, A., Sharma, T., Saini, B., and Rajinder Kumar Bamezai (2016): Interactions of L-Aspartic Acid with Aqueous Solution of 1,2-Propanediol at Different Temperatures: A Volumetric, Compressibility and Viscometric Approach. *Acta Chimica Slovenica* 63(3), Page: 589-601
- Reckhow, D. A., Singer, P. C., Malcolm, R. L. (1990): Chlorination of humic materials: by-product formation and chemical interpretations. *Environmental Science* 24 (11), 1655-1664.
- Redlich, O., Peterson, D. L. (1959): A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry* 63 (6), 1024-1024
- Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-García M. A., C. Moreno-Castilla (2003): Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon*, ISSN: 0008-6223, Vol: 41, Issue: 2, Page: 323-330
- Roth, E., Mancier, V., Fabre, B. (2012): Adsorption of cadmium on different granulometric soil fractions: Influence of organic matter and temperature. *Geoderma*, ISSN: 0016-7061, Vol: 189, Page: 133-143
- Saha, B. (2005): Activated Carbon: Ion exchange and adsorption properties. *Water Encyclopedia*, Vol: 2. Water Quality and Resource Development. Published by John Wiley and Sons, 79-86

- Saha, P., Chowdhury, S. (2011): Insight Into Adsorption Thermodynamics. Thermodynamics, Prof. Mizutani Tadashi (Ed.), ISBN: 978-953-307-544-0, InTech, India, 349-364
- Salman, J. M., Njoku, V. O., Hameed, B. H. (2011): Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. Chemical Engineering Journal, ISSN: 1385-8947, Vol: 174, Issue: 1, Page: 41-48
- Saltali K., Sari A., Aydin M. (2007): Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality. Journal of Hazardous Materials 141, 258-263
- Santhy, K, Selvapathy, P (2006): Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. Bioresource technology, ISSN: 0960-8524, Vol: 97, Issue: 11, Page: 1329-36
- Sebben, D., Pendleton, P. (2015a): (Amino acid + silica) adsorption thermodynamics: Effects of temperature. The Journal of Chemical Thermodynamics, ISSN: 0021-9614, Vol: 87, Page: 96-102
- Sebben, D., Pendleton, P. (2015b): Analysis of ionic strength effects on the adsorption of simple amino acids. Journal of colloid and interface science, ISSN: 1095-7103, Vol: 443, Page: 153-161
- Selley, R. C., (2000): Allochthonous Sediments. Applied Sedimentology 329-393, ISBN 9780126363753
- Shankar, A., Kongot, M., Saini, V. K., Kumar, A. (2018): Removal of pentachlorophenol pesticide from aqueous solutions using modified chitosan. Arabian Journal of Chemistry, ISSN: 1878-5352
- Scheufele, F. B., Módenes, A. N., Borba, C. E., Ribeiro, C., Espinoza-Quñones, F. R., Bergamasco, R., Pereira, N. C. (2016): Monolayer - multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. Chemical Engineering Journal, ISSN: 1385-8947, Vol: 284, Page: 1328-1341
- Schreiber, B., Brinkmann, T., Schmalz, V., Worch, E. (2005): Adsorption of dissolved organic matter onto activated carbon--the influence of temperature, absorption wavelength, and molecular size. Water research, ISSN: 0043-1354, Vol: 39, Issue: 15, Page: 3449-3456
- Siélichi, J. M., Lartiges, B. S., Kayem, G. J., Hupont, S., Frochot, C., Thieme, J., Ghanbaja, J., d'Espinose de la Caillerie, J. B., Barrés, O., Kamga, R., Levitz, P. Michot, L. J. (2008): Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride: Implications for drinking water treatment. Water Research 42 (8-9), 2111-2123.
- Singer, P. C. (1999): Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. Water Science & Technology 40 (9), 25-30.
- Sivonen, K., Jones, G.: Cyanobacterial toxins. In: Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management (Chorus, I., Bartram, J., Eds.), E & FN Spon Press, London, 1999, 416 s.
- Smith, J. M., Ness, H. C. V. (1987): Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics
- Snoeyink, V. L., Summers. R. S. (1999): Water Quality and Treatment - A handbook of community water supplies: Chapter 13 - Adsorption of organic compounds, 5th ed. American Water Works Association, McGraw-Hill, New York, 1-83
- Stumm, W., Morgan, J. J. (1996): Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996, 1022 s
- Summers, R. S., Roberts, P. V. (1988a): Activated carbon adsorption of humic substances. Heterodisperse Mixtures and Desorption. Journal of Colloid And Interface Science, 122, 382-397
- Summers, R. S., Roberts, P. V. (1988b): Activated carbon adsorption of humic substances. II. Size exclusion and electrostatic interactions. Journal of Colloid And Interface Science, 122, 382-397
- Šafaříková, J., Barešová, M., Pivokonský, M., Kopecká, I. (2013): Influence of peptides and proteins produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* on the coagulation of turbid waters. Separation and Purification Technology 118, 49-57.
- Takaara, T., Sano, D., Konno, H., Omura, T. (2007): Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride. Water Research 41 (8), 1653-1658
- Tan, K. L., Hameed, B. H. (2017): Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, ISSN: 1876-1070, Vol: 74, Page: 25-48

- Tan, Y., Kilduf, J. E., Kitis, M., Karanfil, T. (2004): Dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion exchange. *Desalination* 176 (1-3), 189-200
- Tanaka, H., Miyajima, K., Nakagaki, M., Shimabayashi, S. (1989): Interactions of Aspartic Acid, Alanine and Lysine with hydroxyapatite. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 37(11):2897-2901
- Temkin, M. J., Pyzhev, V. (1940): Recent modification to Langmuir isotherms, *Acta physicochimica URSS* 12, 217-222
- Terzyk, A., P., Rychlicki, G., Biniak, S., Łukaszewicz, J., P. (2003): New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 257, 13-30.
- Thurman, E.M. (1985): *Organic geochemistry of natural waters*. Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk, Dordrecht.
- Titus, E., Kalkar, A. K., Gaikar, V. G. (2003): Equilibrium studies of adsorption of amino acids on NaZSM-5 zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, ISSN: 0927-7757, Vol: 223, Issue: 1, Page: 55-61
- Trehy, M. L., Yost R. A., Miles, C. J. (1986): Chlorination by products of amino acids in natural waters. *Environmental Science and Technology* 20, 1117-1122
- Tuček, F., Chudoba, J., Koníček, Z. (1988): *Základní procesy a výpočty v technologii vody*. SNTL, Praha, 640s
- Vermeer, A. W. P., Koopal L. K. (1998): Adsorption of Humic Acids to Mineral Particles. 2. Polydispersity Effects with Polyelectrolyte Adsorption. *Laboratory of Physical Chemistry & Colloid Science, Langmuir*, 14 (15), Pages: 4210–4216
- Vinu, A., Hossain, K. Z., Kumar, G. S., Ariga, K. (2006): Adsorption of L-histidine over mesoporous carbon molecular sieves. *Carbon* 44, 530-536
- Vodrážka, Z.: *Biochemie*. Academia, Praha, 2007, 191 s.
- Walker, G. M., Weatherley, L. R. (1997): Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. *Water Research*, ISSN: 0043-1354, Vol: 31, Issue: 8, Page: 2093-2101
- Wang, H., Wang, B., Li, J.; Zhu, T. (2018): Adsorption equilibrium and thermodynamics of acetaldehyde/acetone on activated carbon. *Separation and Purification Technology*, ISSN: 1383-5866, Vol: 209, Page: 535-541
- Wang, J.P., Feng, H.M., Yu, H.Q. (2007): Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials* 144, 200-207.
- Wang, S., Zhu, Z.H. (2007): Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 315, 41–46
- Wang, W.S., Tischer, R.G. (1973): Study of the extracellular polysaccharides produced by a blue-green alga, *Anabaena flos-aquae* A-37. *Archiv für Mikrobiologie* 91 (1), 77-81.
- Wang, Y., Mu, Y., Zhao, Q. B., Yu, H. Q. (2006): Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. *Separation and Purification Technology* 50, 1-7.
- Weber, W. J. Jr., Voice, T. C., Jodellah, A. (1983): Adsorption of humic substances: The effects of heterogeneity and system characteristics. *Journal of American Water Works Association* 75(12):612-619
- Weerd, H., Riemsdijk, W.H., Leijnse, A. (1999): Modeling the dynamic adsorption/desorption of a NOM mixture : Effects of physical and chemical heterogeneity. *Environmental Science and Technology* 33 (1999)10. - ISSN 0013-936X - p. 1675 - 1681.
- Wei, L., Zhao, Q., Xue, S., Jia, T., (2008): Removal and transformation of dissolved organic matter in secondary effluent during granular activated carbon treatment. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 9 (7), 994-1003
- World Health Organization. (1958). *International standards for drinking-water*. Geneva: World Health Organization.

- Yang, Z. L., Gao, B. Y., Yue, Q. Y., Wang, Y. (2010): Effect of pH on the coagulation performance of Al-based coagulants and residual aluminium speciation during the treatment of humic acid-kaolin synthetic water. *Journal of Hazardous Materials* 178 (1-3), 596-603.
- Yao, Ch., Chen, T. (2017): A film-diffusion-based adsorption kinetic equation and its application. *Chemical Engineering Research and Design*, ISSN: 0263-8762, Vol: 119, Page: 87-92
- Zahoor, M., (2011): Effect of Agitation Speed on Adsorption of Imidacloprid on Activated Carbon. *Journal of Chemical Society of Pakistan*, Vol: 33, Issue: 3, Page: 305-312
- Zhang, K., Gao, N., Deng, Y., Shui, M., Tang, Y. (2011): Granular activated carbon (GAC) adsorption of two algal odorants, dimethyl trisulfide and β -cyclocitral. *Desalination* 266, 231-237
- Zhang, X., Fan, L., Roddick, F. A. (2013a): Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* on the fouling of a ceramic microfiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, ISSN: 0376-7388, Vol: 425, Page: 23-29
- Zhang, X., Fan, L., Roddick, F. A. (2013b): Understanding the fouling of a ceramic microfiltration membrane caused by algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Membrane Science*, ISSN: 0376-7388, Vol: 447, Page: 362-368
- Zhiani, R. (2017): Adsorption of various types of amino acids on the graphene and boron-nitride nano-sheet, a DFT-D3 study. *Applied Surface Science*, ISSN: 0169-4332, Vol: 409, Page: 35-44
- Zhu, S., Yin, D., Gao, N., Zhou, S., Wang, Z., Zhang, Z. (2016): Adsorption of two microcystins onto activated carbon: equilibrium, kinetic, and influential factors. *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, Issue 50, Page: 23666-23674